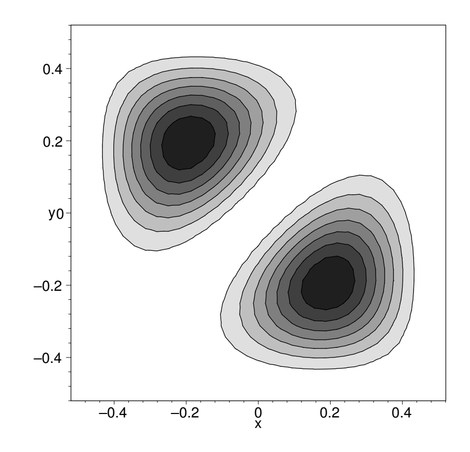
libro abierto / serie apuntes

Joaquín Retamosa Granado
Álvaro Tejero Cantero
Pablo Ruiz Múzquiz

Introducción a la física cuántica

segunda parte

1.1.0



▷ Un libro libre de Alqua

IFC2	Introducción a la física cuántica	539.1	ALQ

† lomo para ediciones impresas

http://alqua.org/libredoc/IFC2

Joaquín Retamosa Granado	iokin@nuc3.fis.ucm.es	http://nuclear.fis.ucm.es/ iokin/
Álvaro Tejero Cantero	alvaro@alqua.org	http://alqua.org/people/alvaro
Pablo Ruiz Múzquiz	pablo@alqua.org	http://alqua.org/people/pablo

Introducción a la física cuántica

versión 1.1.0
15 de abril de 2004





copyleft

Serie apuntes

Área física cuántica

CDU 539.1

Editores

Álvaro Tejero Cantero alvaro@alqua.org

Notas de producción

Plantilla `latex-book-es-b.tex, v. 0.1` (C) Álvaro Tejero Cantero.

▷compuesto con software libre◁

Índice general

1. Preámbulo teórico

1.1. Postulados

Primer postulado

El estado de un sistema físico viene caracterizado por una fdo $\psi(\mathbf{r})$[1], definida en el espacio de posiciones, que es de cuadrado sumable. Es decir, su norma al cuadrado

$$\mathcal{N}^2(\psi) = \int d\mathbf{r}\, |\psi(\mathbf{r})|^2 \,,$$

es una cantidad positiva y finita. La interpretación de Born de la mecánica cuántica asocia a la cantidad

$$\frac{|\psi(\mathbf{r})|^2}{\mathcal{N}^2(\psi)}$$

la interpretación de una densidad de probabilidad de la partícula en la posición dada por $\mathbf{r}$. Podríamos restringir el espacio de funciones de manera que la norma $\mathcal{N} = 1$, o de forma que sólo contuviese funciones tipo C^{α}. Sin embargo desde el punto de vista del desarrollo del formalismo no suponen una gran simplificación de modo que leventaremos estas restricciones.

Si introducimos el producto escalar de dos funciones ϕ y ψ como

$$\langle\phi|\psi\rangle = \int d\mathbf{r}\phi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}),$$

el espacio funcional anterior es un espacio de Hilbert $\mathcal{F}$ que satisface las siguientes propiedades:

1. Todas las propiedades de un espacio lineal de dimensión finita con producto escalar en él.

2. Completitud y Separabilidad.

Definimos un conjunto ortonormal y completo de funciones $\{\phi_1, \phi_2, \cdots \phi_i, \cdots\}$[2] , que no pertenece necesariamente al espacio de Hilbert, y que verifica

1. $\langle\phi_i|\phi_j\rangle = \int d\mathbf{r}\phi_i^*(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r}) = \delta_{ij}$

[1]que el sistema consta de una sola partícula
[2]Considero que se trata de un conjunto numerable para poder simplifcar el formalismo

2. $\sum \phi_i(\mathbf{r})\phi_i^*(\mathbf{r}') = \sum \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$

Cualquier fdo puede escribirse entonces como

$$\psi(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}'\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}') = \sum \phi_i(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}'\phi_i^*(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}') = \sum \langle \phi_i|\psi\rangle \, \phi_i(\mathbf{r}) = \sum c_i\phi_i(\mathbf{r}),$$

y su norma es

$$\mathcal{N}^2(\psi) = \int d\mathbf{r} \left|\sum c_i\phi_i\right|^2 = \sum_i \sum_j c_i c_j \langle \phi_i|\phi_j\rangle = \sum |c_i|^2$$

Estos resultados tienen un gran valor ya que nos indican que cualquier fdo de nuestro espacio $\mathcal{F}$ puede caracterizarse por un conjunto de valores (en este caso los coeficientes c_i) diferentes a los valores de la fdo en los distintos puntos $\mathbf{r}$ del espacio. No es de extrañar que se piense en los elementos del espacio $\mathcal{F}$ más como vectores abstractos que como funciones. Por ello, en los sucesivo llamaremos a $\mathcal{F}$ espacio de estados y representaré a sus elementos en numerosas ocasiones con la notación de DIRAC $|\psi\rangle$.

Segundo postulado

A toda magnitud física medible O le corresponde un cierto operador O que actúa sobre los estados del espacio $\mathcal{F}$. El operador asociado O debe satisfacer dos propiedades esencialmente:

1. Es autoadjunto
2. Sus vectores propios constituyen un sistema ortonormal completo que permite desarrollar cualquier fdo.

Un operador que satisface estas propiedades se dice que es un *observable.*

Tercer postulado

El resultado de cualquier operación de medida de la magnitud O es uno de los valores propios del operador O correspondiente.

Cuarto postulado (principio de descomposición espectral)

Supongamos que el observable O tiene un espectro discreto y no degenerado. Si denotamos los autovalores y autovectores de O por O_i y $|v_i\rangle$ respectivamente tenemos

$$\begin{aligned} \mathrm{O}\,|v_i\rangle &= O_i\,|v_i\rangle \longleftarrow \text{discreto} \\ O_i &\neq O_j \;\; i\neq j \longleftarrow \text{no degenerado} \end{aligned}$$

Los autovectores $|v_i\rangle$ constituyen una base ortonormal en la que podemos desarrollar cualquier estado

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \, |v_i\rangle$$

Entonces, la probabilidad de que una medida de la magnitud O dé como resultado el autovalor O_i es

$$P\left(O_i\right) = \frac{|c_i|^2}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{|\langle v_i|\psi\rangle|^2}{\langle\psi|\psi\rangle}$$

Si la norma $\langle\psi|\psi\rangle = 1$ entonces la expresión toma la forma particular

$$P\left(O_i\right) = |c_i|^2 = |\langle v_i|\psi\rangle|^2$$

Un hecho de extraordinaria importancia es que toda medida sobre un sistema tiene carácter destructivo y altera profundamente la estructura del estado que caracteriza al sistema. Se produce la llamada *reducción del paquete de ondas*: independientemente de cuál fuera el estado previo, a partir del momento inmediatamente posterior a una medida con resultado O_i el estado del sistema es $|v_i\rangle$, el autovector correspondiente al autovalor medido.

Ejemplo

$|\mathbf{r}\rangle$ caracteriza a una partícula que se encuentra en la posición dada por el vector $\mathbf{r}$, es decir son autoestados del operador posición

$$\mathbf{r}\,|\mathbf{r}\rangle = \mathbf{r}\,|\mathbf{r}\rangle\,,$$

y constituyen una base ortonormal generalizada, esto es

$$\begin{array}{rcl} \langle\mathbf{r}|\mathbf{r}'\rangle & = & \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \\ \int d\mathbf{r}\,|\mathbf{r}\rangle\,\langle\mathbf{r}| & = & 1 \end{array}$$

Si el sistema se encuentra en un estado normalizado $|\psi\rangle$, la amplitud de probabilidad de encontrar la partícula en la posición $\mathbf{r}$, es decir la fdo $\psi(\mathbf{r})$, vendrá dada por

$$\psi(\mathbf{r}) = \langle\mathbf{r}|\psi\rangle\,,$$

y podremos escribir

$$|\psi\rangle = \int d\mathbf{r}\,|\mathbf{r}\rangle\,\langle\mathbf{r}|\psi\rangle = \int d\mathbf{r}\psi(\mathbf{r})\,|\mathbf{r}\rangle\,.$$

expresion en la que se observa que las componentes del vector de estado en la base $|\mathbf{r}\rangle$ son precisamente los valores de la función de onda en los distintos puntos del espacio.

Analogamente $|\mathbf{p}\rangle$ representa el estado de una partícula con momento bien definido, o formalmente

$$\mathbf{p}\,|\mathbf{p}\rangle = \mathbf{p}\,|\mathbf{p}\rangle\,.$$

Estos estados también constituyen una base ortonormal y por tanto tenemos que

$$\begin{array}{rcl}\langle\mathbf{p}|\mathbf{p}'\rangle & = & \delta(\mathbf{p}-\mathbf{p}') \\ \int d\mathbf{p}\,|\mathbf{p}\rangle\,\langle\mathbf{p}| & = & 1\end{array}$$

La amplitud de probabilidad de encontrar la partícula con momento $\mathbf{p}$ si el estado normalizado del sistema es $|\psi\rangle$ viene dada por

$$\phi(\mathbf{p}) = \langle\mathbf{p}|\psi\rangle\,,$$

es decir, la fdo en el espacio de momentos es la proyección del estado del sistema sobre el bra $\langle\mathbf{p}|$. También podemos escribir

$$|\psi\rangle = \int d\mathbf{p}\,|\mathbf{p}\rangle\,\langle\mathbf{p}|\psi\rangle = \int d\mathbf{p}\phi(\mathbf{p})\,|\mathbf{p}\rangle\,.$$

Quinto postulado (evolución en el tiempo)

La evolución del estado del sistema esta gobernada por la ecuación de Schrödinger

$$\mathrm{H}\,|\psi(t)\rangle = i\hbar\frac{\partial\,|\psi(t)\rangle}{\partial t}$$

Consideremos, a modo de ejemplo, dos casos particulares en los que la evolución temporal es muy distinta.

1. Si el estado del sistema, $|\psi(t)\rangle$, posee energía bien definida (es autoestado de H) entonces
$$\mathrm{H}\,|\psi(t)\rangle = E\,|\psi(t)\rangle$$
y la solución a la ecuación de Schrödinger viene trivialmente dada por
$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\frac{E}{\hbar}t}\,|\phi\rangle$$
donde $|\phi\rangle$ es independiente del tiempo y al igual que $|\psi(t)\rangle$ satisface
$$\mathrm{H}\,|\phi\rangle = E\,|\phi\rangle$$
que es la denominada Ecuación de schrödinger independiente del tiempo.

   Por tanto la evolución temporal de un estado de energía bien definida es trivial, ya que toma la forma de una fase.

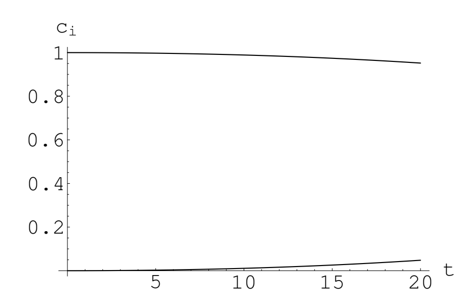


Figura 1.1.: Valor de los coeficientes en función del tiempo

2. Vamos a considerar ahora un caso distinto. Para simplificar, admitiremos que el espacio de estados tiene dimension 2 y que una base del mismo está formada por los estados independientes del tiempo $|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle$. Podría (solo *podría*) tratarse de los autoestados de un cierto H. Entonces el vector $|\psi(t)\rangle$ que define el estado del sistema siempre puede descomponerse como

$$|\psi(t)\rangle = c_1(t)|\phi_1\rangle + c_2(t)|\phi_2\rangle$$

donde $|c_1(t)|^2 + |c_2(t)|^2 = 1$ si el estado está convenientemente normalizado. Supongamos que en el instante inicial $t = 0$ $|\psi(0)\rangle = |\phi_1\rangle$; entonces para $t = 0$ se tiene $c_1(0) = 1$ y $c_2(0) = 0$. A medida que t crece los valores de los coeficientes evolucionaran (más o menos) como se muestra en la figura 1.1.

La probabilidad de que al efectuar una medida en un instante posterior t se encuentre en el el estado 2 viene dada por

$$P_{1\to 2}(t) = |c_2(t)|^2 = |\langle\phi_2|\psi(t)\rangle|^2$$

en donde simplemente hemos utilizado el postulado 4.

Ya que el sistema se *encontraba* inicialmente en el estado 1, esta expresión también se conoce como *probabilidad de transición del estado 1 al 2 en el intervalo de tiempo t*.

Consideremos un número enorme N de sistemas que sólo poseen dos estados que denotaremos como 1 y 2, tales que $E_1 > E_2$. Supongamos que realizamos un experimento en el que en el instante $t = 0$ de tiempo los N sistemas se hallan en el estado 1. A medida que el tiempo transcurre algunos sistemas transicionan al segundo estado. Llamemos $n(t)$ al número de sistemas que se encuentran en 2 justo en el instante de tiempo t. Normalmente los dispositivos experimentales que se diseñan para medir $n(t)$ lo que hacen es detectar y contar las partículas que se emiten en las transiciones desde 1 a 2 (si $E_1 < E_2$ se absorberían partículas). Habitualmente por cada sistema que transiciona se emite una sóla partícula. Por ejemplo si se trata de transiciones de tipo electromagnético dichas partículas son fotones. Desde tiempos históricos se sabe que la función $n(t)$ satisface

$$n(t) = N\lambda t,$$

y por tanto

$$P_{1\to 2}(t) = \frac{n(t)}{N} = \lambda t \longrightarrow \frac{dP_{1\to 2}(t)}{dt} = \lambda,$$

es decir, que la probabilidad de transición por unidad de tiempo es una constante.

Reglas de correspondencia

Al actuar sobre la función de ondas en el espacio de posiciones asociamos a los vectores $\mathbf{r}$, $\mathbf{p}$, dados en coordenadas cartesianas, los siguientes operadores

$$\begin{aligned} \mathbf{r} &\Longrightarrow \mathsf{r} \\ \mathbf{p} &\Longrightarrow \mathsf{p} = -i\hbar\nabla \end{aligned}$$

Es conveniente recordar ahora la definición exacta de momento lineal. Si L es el lagrangiano del sistema, el *momento lineal* de la partícula viene dado por

$$\mathbf{p} = \frac{\partial L}{\partial \mathbf{v}}$$

En sistemas sencillos donde el potencial no depende de las velocidades, momento lineal $\mathbf{p}$ y *cantidad de movimiento* $m\mathbf{v}$ coinciden. Sin embargo pueden existir diferencias apreciables en sistemas más complejos

Ejemplo: Cuando la partícula interacciona con un campo electromagnético externo caracterizado por sus potenciales escalar y vector, el momento lineal no coincide con $m\mathbf{v}$, y viene dado por

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v} + \frac{q}{c}\mathbf{A}$$

ya que el lagrangiano de este sistema es de la forma

$$L = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{q}{c}\mathbf{v}\cdot\mathbf{A} - q\phi$$

donde ϕ y $\mathbf{A}$ son el potencial escalar y vector respectivamente. El hamiltoniano correspondiente a L es

$$H = \mathbf{p}\cdot\mathbf{v} - L = \frac{1}{2}mv^2 + q\phi = \frac{(m\mathbf{v})^2}{2m} + q\phi,$$

y teniendo en cuenta que $m\mathbf{v} = \mathbf{p} - \frac{q}{c}\mathbf{A}$ toma la forma

$$H = \frac{1}{2m}\left(\mathbf{p} - \frac{q}{c}\mathbf{A}\right)^2 + q\phi$$

Queremos insistir finalmente en que es el momento lineal el que lleva asociado el operador$-i\hbar\nabla$ y no la cantidad de movimiento, salvo que ambos coincidan. Por el contrario es la cantidad de movimiento $m\mathbf{v} = \mathbf{p} - \frac{q}{c}\mathbf{A}$ la que aparece en el hamiltoniano[3]. Aplicando las reglas de correspondencia tenemos

[3] Para el resto del curso conviene fijarse muy bien en el signo entre $\mathbf{p}$ y $\frac{q}{c}\mathbf{A}$, porque a veces se producen confusiones derivadas del hecho de que la carga del electrón es $q = -e$.

$$H \to \mathrm{H} = \frac{1}{2m}\left(\mathbf{p} - \frac{q}{c}\mathbf{A}\right)^2 + q\phi = \frac{1}{2m}\left(-i\hbar\nabla - \frac{q}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r},t)\right)^2 + q\phi(\mathbf{r},t)$$

1.2. Teoría de perturbaciones estacionarias

En esta sección, así como en la siguiente, vamos a introducir métodos para obtener de forma aproximada los estados propios y autoenergías de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Este tipo de desarrollos son muy importantes porque, en general, no resulta posible resolver de forma *exacta* la ecuación de Schrödinger.

Supongamos que el hamiltoniano del sistema puede escribirse como

$$\mathrm{H} = \mathrm{H}_0 + \lambda \mathrm{W}$$

donde H_0 es el hamiltoniano no perturbado cuyas autoenergías y vectores propios son bien conocidos

$$\mathrm{H}_0 \left|n\right\rangle = \varepsilon_n \left|n\right\rangle$$

Puesto que H_0 es un observable sus vectores propios forman un conjunto ortonormal completo, esto es

$$\begin{array}{rcl} \langle n|m\rangle & = & \delta_{nm} \\ \sum \left|n\right\rangle \left\langle n\right| & = & 1 \end{array}$$

El segundo término del hamiltoniano es lo que llamamos la perturbación (de H_0). En un problema físico concreto el parámetro λ toma un valor determinado en ciertas unidades. Ahora, para desarrollar el método, admitiremos que es un parámetro libre.

El problema que queremos resolver es la ecS independiente del tiempo correspondiente a H,

$$\mathrm{H}\left|\psi_n\right\rangle = E_n \left|\psi_n\right\rangle \tag{1.1}$$

Proponemos una solución en forma de serie de potencias del parámetro λ

$$\begin{array}{c} \left|\psi_n\right\rangle = \left|\psi_n^{(0)}\right\rangle + \lambda\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle + \lambda^2\left|\psi_n^{(2)}\right\rangle + \ldots \\ E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \ldots \end{array} \tag{1.2}$$

La idea que subyace en este método es que, en aquellos problemas concretos donde λ toma un valor muy pequeño, podremos truncar el desarrollo y quedarnos sólo con sus primeros términos. Desde un punto de vista más amplio, aunque los primeros términos del desarrollo nos proporcionen valores razanables, no está garantizado que las series anteriores converjan.

Introduciendo las soluciones 1.2 en nuestra ecuación de partida tenemos

$$(\mathrm{H}_0 + \lambda\mathrm{W})\left[\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle + \lambda\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle + \lambda^2\left|\psi_n^{(2)}\right\rangle + \ldots\right] = \left[E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \ldots\right]\left[\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle + \ldots\right],$$

e identificando en esta igualdad los términos de igual orden en λ obtenemos

$$\left(\mathrm{H}_0 - E_n^{(0)}\right)\left|\psi_n^{(k)}\right\rangle = \left(E_n^{(1)} - \mathrm{W}\right)\left|\psi_n^{(k-1)}\right\rangle + E_n^{(2)}\left|\psi_n^{(k-2)}\right\rangle + E_n^{(3)}\left|\psi_n^{(k-3)}\right\rangle + \ldots$$

Así, para los valores de k mas pequeños resultan las siguientes igualdades

- $k = 0$

$$\left(\mathrm{H}_0 - E_n^{(0)}\right)\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle = 0 \tag{1.3}$$

- $k = 1$

$$\left(\mathrm{H}_0 - E_n^{(0)}\right)\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle = \left(E_n^{(1)} - \mathrm{W}\right)\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle \tag{1.4}$$

- $k = 2$

$$\left(\mathrm{H}_0 - E_n^{(0)}\right)\left|\psi_n^{(2)}\right\rangle = \left(E_n^{(1)} - \mathrm{W}\right)\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle + E_n^{(2)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle \tag{1.5}$$

Vamos a introducir ahora el c*onvenio de la normalización intermedia* que se utiliza bastante en teoría de perturbaciones y consiste en imponer

$$\begin{aligned} \left\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\right\rangle &= 1 \\ \left\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n\right\rangle &= 1 \end{aligned}$$

A partir del desarrollo previo (véase 1.2) tendremos

$$\left\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n\right\rangle = 1 \Longrightarrow \left\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\right\rangle + \lambda\left\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{m(1)}\right\rangle + \lambda^2\left\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(2)}\right\rangle + \ldots = 1,$$

y como $\left\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\right\rangle = 1$, entonces

$$\lambda\left\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{m(1)}\right\rangle + \lambda^2\left\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(2)}\right\rangle + \ldots = 0$$

con λ libre lo que nos deja el siguiente conjunto de igualdades

$$\left\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(k)}\right\rangle = 0 \quad k \geq 1$$

Éstas nos indican que las sucesivas correcciones $\left|\psi^{(k)}\right\rangle, k \geq 1$, que vamos añadiendo a la fdo de orden cero $\psi^{(0)}$, son ortogonales (independientes) a la misma.

1.2.1. Teoría de perturbaciones: caso no degenerado

En este caso tenemos que

$$\varepsilon_n \neq \varepsilon_m \; n \neq m$$

y por lo tanto a cada autovalor le corresponde un único autovector.

Volviendo a 1.3 concluimos que $E_n^{(0)}$ es autovalor de H_0 y que $\psi_n^{(0)}$ es el autoestado correspondiente. Por lo tanto

$$\begin{aligned} E_n^{(0)} &= \varepsilon_n \\ \left|\psi_n^{(0)}\right\rangle &= |n\rangle \end{aligned}$$

Si el espectro fuese degenerado $\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle$ sería en general una combinación lineal de todos los autoestados $|n\rangle$ asociados al mismo autovalor.

Dado que los autoestados de H_0 forman una base del espacio de estados siempre podemos expresar $\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle$ como

$$\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle = \sum_m a_m |m\rangle ,$$

y usando la normalización intermedia

$$\left\langle n|\psi_n^{(1)}\right\rangle = \left\langle \psi_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\right\rangle = 0 \Longrightarrow a_n = 0$$

con lo que

$$\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle = \sum_{m\neq n} a_m |m\rangle$$

Vamos ahora a proyectar 1.4 sobre un bra $\langle k|$ lo que da

$$\textstyle\sum_{m\neq n} \left\langle k \left| \left(\mathrm{H}_0 - E_n^{(0)}\right) \right| m \right\rangle a_m \quad = \quad \left\langle k \left| E_n^{(1)} - \mathrm{W} \right| n \right\rangle \;= E_n^{(1)}\delta_{kn} - \langle k |\mathrm{W}| n\rangle ,$$

y en consecuencia

$$(\varepsilon_k - \varepsilon_n)\, a_k = E_n^{(1)}\delta_{kn} - \langle k |\mathrm{W}| n\rangle \;\; \forall k, n$$

Es conveniente distinguir los dos casos siguientes

- $k = n$

$$0 = \quad E_n^{(1)} - \langle n |\mathrm{W}| n\rangle \Longrightarrow \quad E_n^{(1)} = \langle n |\mathrm{W}| n\rangle$$

- $k \neq n$

$$\begin{aligned} (\varepsilon_k - \varepsilon_n)\, a_k &= -\langle k |\mathrm{W}| n\rangle \Longrightarrow \\ \Longrightarrow a_k = -\frac{\langle k |\mathrm{W}| n\rangle}{\varepsilon_k - \varepsilon_n} &= \frac{\langle k |\mathrm{W}| n\rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_k} \Longrightarrow \\ \Longrightarrow \left|\psi_n^{(1)}\right\rangle = \sum_{k\neq n} a_k |k\rangle &= \sum_{k\neq n} \frac{\langle k |\mathrm{W}| n\rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_k} |k\rangle \end{aligned}$$

Por lo tanto el caso $k = n$ nos proporciona la corrección de orden 1 (en λ) a la energía y el segundo caso nos da la expresión de la fdo hasta primer orden

$$|\psi_n\rangle = |n\rangle + \lambda \sum_{k\neq n} \frac{\langle k\,|\mathrm{W}|\,n\rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_k}\,|k\rangle + \cdots$$

Nuestro siguiente paso consistirá en obtener la corrección de orden 2 a la energía del estado. Para ello consideramos la ecuación 1.5 y la proyectamos sobre $\langle n|$

$$\left\langle n\left|\mathrm{H}_0 - E_n^{(0)}\right|\psi_n^{(2)}\right\rangle = E_n^{(1)}\left\langle n|\psi_n^{(1)}\right\rangle - \left\langle n\,|\mathrm{W}|\,\psi^{(1)}\right\rangle + E_n^{(2)}\left\langle n|\psi_n^{(0)}\right\rangle,$$

y como

$$\begin{aligned}\left\langle n\left|\mathrm{H}_0 - E_n^{(0)}\right|\psi_n^{(2)}\right\rangle = \quad \left(\varepsilon_n - \mathrm{E}_n^{(0)}\right)\left\langle n|\psi_n^{(2)}\right\rangle &= 0\\ E_n^{(1)}\left\langle n|\psi_n^{(1)}\right\rangle \quad = &\quad 0\end{aligned}$$

podemos despejar trivialmente

$$\begin{aligned}E_n^{(2)} &= \left\langle n\,|\mathrm{W}|\,\psi_n^{(1)}\right\rangle = \\ = \sum_{k\neq n}\frac{\langle n\,|\mathrm{W}|\,k\rangle\langle k\,|\mathrm{W}|\,n\rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_k} &= \sum_{k\neq n}\frac{|\langle k\,|\mathrm{W}|\,n\rangle|^2}{\varepsilon_n - \varepsilon_k}\end{aligned}$$

En resumen, las expresiones aproximadas que hemos obtenido para la energía y la fdo son

$$\begin{aligned}E_n &= \varepsilon_n + \langle n\,|\lambda\mathrm{W}|\,n\rangle + \sum_{k\neq n}\frac{|\langle k\,|\lambda\mathrm{W}|\,n\rangle|^2}{\varepsilon_n - \varepsilon_k} + \ldots\\ |\psi_n\rangle &= |n\rangle + \sum_{k\neq n}\frac{\langle k\,|\lambda W|\,n\rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_k}\,|k\rangle + \ldots\end{aligned}$$

Si las correcciones que vamos obteniendo son pequeñas puede tener sentido retener sólo los primeros términos. Para ello será necesario que

$$\begin{aligned}|\langle n\,|\lambda\mathrm{W}|\,n\rangle| &\ll \varepsilon_n\\ |\langle k\,|\lambda\mathrm{W}|\,n\rangle| &\ll |\varepsilon_n - \varepsilon_k|\end{aligned}$$

1.2.2. Teoría de perturbaciones: caso degenerado

Tal y como puede observarse, las ecuaciones anteriores no son válidas cuando $\varepsilon_n = \varepsilon_m$, $n \neq m$. Incluso cuando $\varepsilon_n \simeq \varepsilon_m$ el desarrollo puede tener problemas de convergencia. Sin embargo, el sistema de ecuaciones 1.3, 1.4 y 1.5 sigue siendo válido y, en particular, la propia asignación $E_n^{(0)} = \varepsilon_n$.

Lo que ya no es necesariamente válido es la identificación de los autoestados debido a que ahora n no identifica un solo autovector sino un conjunto de ellos. Por eso cambiaremos la notación como sigue

$$\mathrm{H}_0 \left| n, r \right\rangle = \varepsilon_n \left| n.r \right\rangle \quad r = 1, 2, \ldots d$$

donde el nuevo índice r diferencia entre estados con la misma energía . Las soluciones perturbativas expresadas como un desarrollo en serie son ahora

$$\begin{aligned} \left| \psi_{n,r} \right\rangle &= \left| \psi_{n,r}^{(0)} \right\rangle + \lambda \left| \psi_{n,r}^{(1)} \right\rangle + \lambda^2 \left| \psi_{n,r}^{(2)} \right\rangle + \ldots \\ E_{n,r} &= E_{n,r}^{(0)} + \lambda E_{n,r}^{(1)} + \lambda^2 E_{n,r}^{(2)} + \cdots \end{aligned} \tag{1.6}$$

ya que cada nivel n puede desdoblarse en d estados al introducir la perturbación.

La forma más general de los d autoestados de orden cero correspondientes al nivel n es

$$\left| \psi_{n,r}^{(0)} \right\rangle = \sum_{s'=1}^{d} \alpha_{rs'} \left| n.s' \right\rangle \quad r = 1, 2, \ldots, d$$

Los coeficientes $\alpha_{rs'}$ no pueden ser cualesquiera sino que vienen fijados por la perturbación. En efecto, proyectando 1.4 sobre los estados $\langle n, s| \,, \; s = 1, 2, \ldots, d$

$$\left\langle n, s \left| \mathrm{H}_0 - E_n^{(0)} \right| \psi_{n,r}^{(1)} \right\rangle = \left\langle n, s \right| \left(E_{n,r}^{(1)} - \mathrm{W} \right) \left| \psi_{n,r}^{(0)} \right\rangle$$

$$0 = \sum_{s'} \left\langle n, s \left| E_{n,r}^{(1)} - \mathrm{W} \right| n, s' \right\rangle \alpha_{rs'}$$

que queda finalmente reducido a

$$\sum_{s'=1}^{d} \left\langle n, s \left| W \right| n, s' \right\rangle \alpha_{rs} = E_{n,r}^{(1)} \alpha_{rs}, \, r, s \in \{1, ..., d\}$$

$$\left(\overbrace{\begin{matrix} \langle n, 1 \left| W \right| n, 1 \rangle & \langle n, 1 \left| W \right| n, 2 \rangle & \\ \langle n, 2 \left| W \right| n, 1 \rangle & \langle n, 2 \left| W \right| n, 2 \rangle & \\ & & \langle n, d \left| W \right| n, d \rangle \end{matrix}}^{d} \right) \begin{pmatrix} \alpha_{r1} \\ \alpha_{r2} \\ \\ \alpha_{rd} \end{pmatrix} = E_{n,r}^{(1)} \begin{pmatrix} \alpha_{r1} \\ \alpha_{2} \\ \\ \alpha_{rd} \end{pmatrix}$$

Esta ecuación de autovalores nos proporciona las d energías en que se separa el nivel n y los d conjuntos de coeficientes $\{\alpha_{rs}, s = 1...d\}$ que definen los correspondientes autovectores.

Como casi todos los sistemas físicos tienen niveles degenerados podría parecer que siempre hay que utilizar teoría de perturbaciones degenerada y resolver la ecuación anterior. En ocasiones la matriz $\langle n, r \left| W \right| n, s \rangle$ es diagonal en los estados $|n, r\rangle$ y entonces podemos recuperar la expresión del caso no degenerado a orden 1. Si $\langle nr \left| W \right| ns \rangle \propto \delta_{rs}$

$$\begin{pmatrix} \langle n,1\,|W|\,n,1\rangle & & & \\ & \langle n,2\,|W|\,n,2\rangle & & \\ & & \ddots & \\ & & & \langle n,d\,|W|\,n,d\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{r1} \\ \alpha_{r2} \\ \\ \alpha_{rd} \end{pmatrix} = E_n^{(1)} \begin{pmatrix} \alpha_{r1} \\ \alpha_{2} \\ \\ \alpha_{rd} \end{pmatrix}$$

y nos queda

$$E_{nr}^{(1)} = \langle n,r\,|\mathrm{W}|\,n.r\rangle \qquad r = 1\ldots d$$
$$\left|\psi_{n,r}^{(0)}\right\rangle = |n,r\rangle$$

En los casos de aplicación de la teoría de perturbaciones en este curso se dará habitualmente esta situación por lo que utilizaremos teoría de perturbaciones no degenerada.

Ejemplo: perturbación cuadrática en x del oscilador armónico

Consideremos una partícula de masa m que realiza un movimiento unidimensional sometida al hamiltoniano

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 + \frac{1}{2}\lambda m\omega^2x^2 = H_0 + \frac{1}{2}\lambda m\omega^2x^2$$

que es la suma de un oscilador más un término cuadrático en x. El objetivo de este ejemplo es calcular las autoenergías de este hamiltoniano de dos formas diferentes. Recordemos que los autovalores de H_0 son

$$E_n^0 = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)$$

1. Primero procederemos al cálculo de los nuevos autovalores de forma exacta. Para ello observamos que

$$H = H_0 + \frac{1}{2}\lambda m\omega^2x^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\left(1+\lambda\right)x^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega'^2x^2$$

donde $\omega' = \omega\sqrt{1+\lambda}$. Por lo tanto podemos escribir que

$$E_n = \hbar\omega'\left(n + \frac{1}{2}\right) = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)\left(1 + \frac{\lambda}{2} - \frac{\lambda^2}{8} + ...\right)$$

2. Como estrategia alternativa procederemos utilizando teoría de perturbaciones. Introducimos los operadores de aniquilación A y de destrucción A^+ definidos como sigue

$$\mathrm{A} = (2m\hbar\omega)^{-\frac{1}{2}}\left(m\omega\mathrm{x} + i\mathrm{p}\right)$$
$$\mathrm{A}^+ = (2m\hbar\omega)^{-\frac{1}{2}}\left(m\omega\mathrm{x} - i\mathrm{p}\right)$$

que poseen conmutador $[\mathrm{A},\mathrm{A}^+] = 1$. Se introduce también el *operador número* $\mathrm{N} = \mathrm{A}^+\mathrm{A}$ cuyos autovalores son simplemente los números naturales

$$\mathrm{N}\,|n\rangle = n\,|n\rangle\,,\ n = 0,1,2,...$$

El hamiltoniano no perturbado se expresa en función de este nuevo operador como

$$\mathrm{H}_0 = \hbar\omega\left(\mathrm{N} + \frac{1}{2}\right)$$

de manera que

$$\mathrm{H}_0 \left|n\right\rangle = \hbar\omega\left(\mathrm{N} + \frac{1}{2}\right)\left|n\right\rangle = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)\left|n\right\rangle$$

Algunas propiedades de los autoestados de N son

a) ortogonalidad $\langle n|n'\rangle = \delta_{nn'}$

b) aniquilación $\mathrm{A}\left|n\right\rangle = \sqrt{n}\left|n-1\right\rangle$

c) creación $\mathrm{A}^{+}\left|n\right\rangle = \sqrt{n+1}\left|n+1\right\rangle$

d) $\phi_n^{(0)} = H_n\left(x\right) = \langle x|n\rangle$

Expresando W en términos de los operadores de creación y aniquilación resulta

$$\mathrm{W} = \frac{1}{2}m\omega^2\mathrm{x}^2 = \frac{1}{4}\hbar\omega\left(\mathrm{A}+\mathrm{A}^{+}\right)^2 = \frac{1}{4}\hbar\omega\left(\mathrm{A}^2 + \left(\mathrm{A}^{+}\right)^2 + 2\mathrm{N} + 1\right)$$

Las energías aproximadas (hasta segundo orden en λ) se escriben

$$E_n = E_n^0 + \lambda\left\langle n\left|\mathrm{W}\right|n\right\rangle + \lambda^2\sum_{n\neq n'}\frac{\left|\left\langle n'\left|\mathrm{W}\right|n\right\rangle\right|^2}{E_n^0 - E_{n'}^0}$$

Los únicos elementos de matriz no nulos de la perturbación son

$$\begin{aligned}
\left\langle n\left|\mathrm{W}\right|n\right\rangle &= \frac{1}{4}\hbar\omega\left\langle n\left|2\mathrm{N}+1\right|n\right\rangle &&= \frac{1}{4}\hbar\omega(2n+1)\\
\left\langle n\left|\mathrm{W}\right|n+2\right\rangle &= \frac{1}{4}\hbar\omega\left\langle n\left|\mathrm{A}^2\right|n+2\right\rangle &&= \frac{1}{4}\hbar\omega[(n+1)(n+2)]^{1/2}\\
\left\langle n\left|\mathrm{W}\right|n-2\right\rangle &= \frac{1}{4}\hbar\omega\left\langle n\left|\left(\mathrm{A}^{+}\right)^2\right|n-2\right\rangle &&= \frac{1}{4}\hbar\omega[n(n-1)]^{1/2}
\end{aligned}$$

Verifiquemos explícitamente el primero de ellos

$$\begin{aligned}
\left\langle n\left|\mathrm{A}^2\right|n\right\rangle = \left\langle n\left|\mathrm{AA}\right|n\right\rangle = \sqrt{n}\left\langle n\left|\mathrm{A}\right|n-1\right\rangle = \sqrt{n\left(n-1\right)}\left\langle n|n-2\right\rangle &= 0\\
\left\langle n\left|\left(\mathrm{A}^{+}\right)^2\right|n\right\rangle &= 0\\
\left\langle n\left|2\mathrm{N}+1\right|n\right\rangle = \left(2n+1\right)\left\langle n|n\right\rangle &= 2n+1
\end{aligned}$$

Substituyendo en la expresión superior llegamos a

$$E_n = E_n^0 + \lambda\frac{\hbar\omega}{4}(2n+1) + \lambda^2\frac{(\hbar\omega)^2}{16}\left[\frac{(n+1)(n+2)}{E_n^0 - E_{n+2}^0} + \frac{n(n-1)}{E_n^0 - E_{n-2}^0}\right]$$

y teniendo en cuenta que $E_n^0 - E_{n\pm2}^0 = \mp2\hbar\omega$, obtenemos nuevamente

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)\left(1 + \frac{\lambda}{2} - \frac{\lambda^2}{8} + \ldots\right)$$

Ejemplo: Teoría de perturbaciones (no degenerada) en un sistema de dos niveles

Admitamos que el hamiltoniano del sistema, H, tiene la siguiente forma:

$$\mathrm{H} = \mathrm{H}_0 + \lambda \mathrm{W}$$

donde H_0 es tal que conocemos sus autoenergías y autoestados

$$\mathrm{H}_0 \left|\phi_i^{(0)}\right\rangle = E_i^{(0)} \left|\phi_i^{(0)}\right\rangle$$

Para reducir el formalismo a un mínimo admitiremos que el espacio de estados tiene dimensión 2 y por tanto el índice anterior toma valores $i = 1, 2$. Como $\left\{\left|\phi_i^{(0)}\right\rangle\right\}_{i=1,2}$ es una base de autofunciones ortonormales, se verifican las siguientes relaciones

$$\begin{aligned} \left\langle \phi_1^{(0)} | \phi_1^{(0)} \right\rangle = \left\langle \phi_2^{(0)} | \phi_2^{(0)} \right\rangle &= 1 \\ \left\langle \phi_1^{(0)} | \phi_2^{(0)} \right\rangle &= 0 \end{aligned}$$

El objetivo que perseguimos es resolver la ecS correspondiente al hamiltoniano completo

$$\mathrm{H} \left|\phi\right\rangle = E \left|\phi\right\rangle$$

cuando $\lambda \ll 1$ (perturbación pequeña). Cualesquiera que sean los autoestados exactos $|\phi\rangle$, podemos desarrollarlos como

$$ket\phi = \alpha_1 \left|\phi_1^{(0)}\right\rangle + \alpha_2 \left|\phi_2^{(0)}\right\rangle$$

Sustituyendo esta expresión en la ecS tenemos

$$\begin{aligned} \mathrm{H} \left|\phi\right\rangle &= \beta_1 \left|\phi_1^{(0)}\right\rangle + \beta_2 \left|\phi_2^{(0)}\right\rangle \\ &= E \left|\phi\right\rangle \\ &= E\alpha_1 \left|\phi_1^{(0)}\right\rangle + E\alpha_2 \left|\phi_2^{(0)}\right\rangle \end{aligned}$$

Podemos poner los coeficientes β en función de los α. Proyectando sobre $\left\langle \phi_1^{(0)} \right|$ y por $\left\langle \phi_2^{(0)} \right|$ para aprovechar las relaciones de ortogonalidad se obtiene, respectivamente

$$\begin{aligned} \left\langle \phi_1^{(0)} \left|\mathrm{H}\right| \phi \right\rangle &= \beta_1 \\ \left\langle \phi_2^{(0)} \left|\mathrm{H}\right| \phi \right\rangle &= \beta_2 \end{aligned}$$

Luego

$$\begin{aligned} \beta_1 &= \left\langle \phi_1^{(0)} \left|\mathrm{H}\right| \phi \right\rangle \\ &= \left\langle \phi_1^{(0)} \left|\mathrm{H}\right| \left(\alpha_1 \left|\phi_1^{(0)}\right\rangle + \alpha_2 \left|\phi_2^{(0)}\right\rangle \right) \right\rangle \\ &= \alpha_1 \left\langle \phi_1^{(0)} \left|\mathrm{H}\right| \phi_1^{(0)} \right\rangle + \alpha_2 \left\langle \phi_1^{(0)} \left|\mathrm{H}\right| \phi_2^{(0)} \right\rangle \\ \beta_2 &= \alpha_1 \left\langle \phi_2^{(0)} \left|\mathrm{H}\right| \phi_1^{(0)} \right\rangle + \alpha_2 \left\langle \phi_2^{(0)} \left|\mathrm{H}\right| \phi_2^{(0)} \right\rangle \end{aligned}$$

Si al elemento de matriz $\left\langle \phi_i^{(0)} \left|\mathcal{H}\right| \phi_j^{(0)} \right\rangle$ lo llamamos H_{ij} tenemos una matriz 2×2 que cumple

$$H_{21} = \left\langle \phi_2^{(0)} \left|\mathcal{H}\right| \phi_1^{(0)} \right\rangle = \left\langle \phi_1^{(0)} \left|\mathrm{H}^{+}\right| \phi_2^{(0)} \right\rangle^* = H_{12}^*$$

por ser H hermítico ($\mathrm{H} = \mathrm{H}^{+}$). Así, las ecuaciones anteriores que expresan los β en función de los α se escriben de forma más compacta:

$$\begin{aligned} \beta_1 &= \alpha_1 H_{11} + \alpha_2 H_{12} = E\alpha_1 \\ \beta_2 &= \alpha_1 H_{21} + \alpha_2 H_{22} = E\alpha_2 \end{aligned}$$

o bien

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix}$$

Los autovalores de esta matriz se obtienen a partir de la fórmula

$$E = \frac{1}{2}\left(H_{11} + H_{22} \pm |H_{11} - H_{22}| \sqrt{1 + \frac{4\,|H_{12}|^2}{(H_{11} - H_{22})^2}} \right) \tag{1.7}$$

Vamos a proceder a calcular los diferentes términos de esta expresión de la energía para el hamiltoniano perturbado en función de los datos del problema, es decir, de la perturbación λW, del hamiltoniano no perturbado y de las energías y autofunciones de éste, $E_i^{(0)}$ y $\left|\phi_i^{(0)}\right\rangle$ respectivamente.

$$\begin{aligned} H_{11} &= \left\langle \phi_1^{(0)} \right| \mathrm{H}_0 + \lambda \mathrm{W} \left| \phi_1^{(0)} \right\rangle = E_1^{(0)} + \lambda \left\langle \phi_1^{(0)} \right| \mathrm{W} \left| \phi_1^{(0)} \right\rangle = E_1^{(0)} + \lambda W_{11} \\ H_{22} &= E_2^{(0)} + \lambda W_{22} \\ H_{12} &= \left\langle \phi_1^{(0)} \right| \mathrm{H}_0 + \lambda \mathrm{W} \left| \phi_2^{(0)} \right\rangle = \lambda W_{12} \end{aligned}$$

la última igualdad se verifica en virtud de $\left\langle \phi_1^{(0)} \right| \mathrm{H}_0 \left| \phi_2^{(0)} \right\rangle = 0$. Ahora necesitamos el término

$$\begin{aligned} \frac{4\,|H_{12}|^2}{(H_{11} - H_{22})^2} &= \frac{4\lambda^2\,|W_{12}|^2}{\left[E_1^{(0)} - E_2^{(0)} + \lambda\,(W_{11} - W_{22})\right]^2} \\ &= \frac{4\lambda^2\,|W_{12}|^2}{\left(E_1^{(0)} - E_2^{(0)}\right)^2} \left(\frac{1}{1 + \lambda \frac{W_{11} - W_{22}}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}}} \right)^2 \\ &\simeq \frac{4\lambda^2\,|W_{12}|^2}{\left(E_1^{(0)} - E_2^{(0)}\right)^2} \end{aligned}$$

Donde la última expresión es el primer término de un desarrollo en serie cuya exactitud depende de que $\left|E_1^{(0)} - E_2^{(0)}\right| \gg \lambda\,|W_{11} - W_{22}|$, por lo que no puede haber degeneración. La raíz la desarrollamos:

$$\sqrt{1 + \frac{4\,|H_{12}|^2}{H_{11} - H_{22}}} = 1 + \frac{2\lambda^2\,|W_{12}|^2}{\left(E_1^{(0)} - E_2^{(0)}\right)^2} + O\left(\lambda^3\right)$$

Si enchufamos todo esto en la ecuación 1.7

$$
\begin{aligned}
E_1 &= H_{11} + \frac{\lambda^2 \left|W_{12}\right|^2}{E_2^{(0)} - E_1^{(0)}} + O\left(\lambda^3\right) = E_1^{(0)} + \lambda W_{11} + \lambda^2 \frac{\left|W_{21}\right|^2}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} + O\left(\lambda^3\right) \\
E_2 &= H_{22} + \frac{\lambda^2 \left|W_{12}\right|^2}{E_2^{(0)} - E_1^{(0)}} + O\left(\lambda^3\right) = E_2^{(0)} + \lambda W_{22} + \lambda^2 \frac{\left|W_{12}\right|^2}{E_2^{(0)} - E_1^{(0)}} + O\left(\lambda^3\right)
\end{aligned}
$$

o, por ejemplo, para la primera autoenergía:

$$
E_1 = E_1^{(0)} + \left\langle \phi_1^{(0)} \left|\lambda \mathrm{W}\right| \phi_1^{(0)} \right\rangle + \frac{\left|\left\langle \phi_2^{(0)} \left|\lambda \mathrm{W}\right| \phi_1^{(0)} \right\rangle\right|^2}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} + O(\lambda^3)
$$

1.3. Método variacional

1.3.1. Descripción

El objetivo que perseguimos en esta sección es el cálculo (aproximado) de las energías y autofunciones del espectro discreto, y en particular del estado fundamental del sistema, que supondremos no degenerado. Denotemos por E_1 a su energía, que es la más baja del sistema, y por $|\phi_1\rangle$ al estado correspondiente. El método variacional se basa en un teorema debido a Ritz que afirma:

> Sea H un operador hermítico con espectro discreto y acotado inferiormente. Si introducimos el funcional E
>
> $$E : |\psi\rangle \in \mathcal{F} \rightarrow E\left[\psi\right] = \frac{\langle \psi \left|\mathrm{H}\right| \psi\rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$
>
> entonces
>
> $$E\left[\psi\right] \geq E_1 \, \forall \left|\psi\right\rangle \in \mathcal{F}, \;\; E[\psi] = E_1 \; sys \;\; |\psi\rangle = |\phi_1\rangle$$

La minimización del funcional anterior o, para ser más precisos, la busqueda de los extremos del mismo conduce a una solución formal que nos indica que dichos extremos locales corresponden a estados $|\psi\rangle$ que son autoestados de H. En otras palabras, la minimización formal nos conduce a la ecS.

Este resultado, aunque teóricamente muy elegante, no es de gran ayuda si no sabemos resolver la ecS. En tanto y cuanto deseemos buscar soluciones aproximadas de la misma conviene proceder de otra forma. En concreto, escogemos, basándonos en argumentos de tipo físico, una familia de estados (de prueba) $|\psi_p(\mathbf{b})\rangle$ y calculamos el funcional E correspondiente a estas funciones. En esta última expresión $\mathbf{b}$ representa un conjunto de parámetros de los que dependen las funciones de prueba. Por supuesto que esta familia no cubre completamente el espacio de estados (ver 1.2), pero basta que contenga el mínimo absoluto para que el método funcione. Cuando nos restringimos a nuestras funciones de prueba

$$
E\left[\psi\left(\mathbf{b}\right)\right] = \frac{\langle \psi\left(\mathbf{b}\right) \left|\mathrm{H}\right| \psi\left(\mathbf{b}\right)\rangle}{\langle \psi\left(\mathbf{b}\right) | \psi\left(\mathbf{b}\right)\rangle} \Longrightarrow E\left[\mathbf{b}\right]
$$

el *funcional* se reduce simplemente a una *función* de los parámetros $\mathbf{b}$.

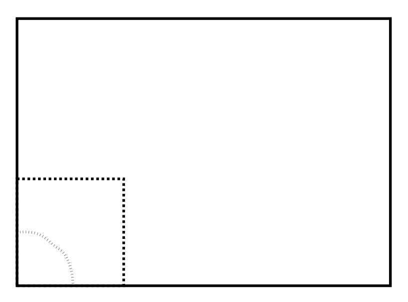


Figura 1.2.: Esquema de un espacio de Hilbert

1.3.2. Método variacional en un sistema de dos partículas

Sea un sistema de dos partículas de masas m_1, m_2 cuyas posiciones en un sr fijo son $\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2$ y cuyo hamiltoniano se escribe como

$$H = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m_2} + V\left(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|\right)$$

Se consigue una simplificación notable del problema realizando el siguiente cambio de variables

$$\mathbf{R} = \frac{m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2}{m_1 + m_2} = \frac{m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2}{M} \longrightarrow \mathbf{P} = M\dot{\mathbf{R}}$$
$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 \longrightarrow \mathbf{p} = m\dot{\mathbf{r}}$$

siendo $m = \frac{m_1 m_2}{M}$ la *masa reducida del sistema* y $M = m_1 + m_2$ la masa total del sistema. Tras el cambio de coordenadas el hamiltoniano queda reducido a

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V\left(|\mathbf{r}|\right)$$

De esta forma hemos reducido un problema de dos partículas en interacción en dos problemas de una sóla partícula. Una de ellas, con coordenada $\mathbf{R}$, es una partícula libre y otra cuya coordenada es $\mathbf{r}$, cuyo módulo es el argumento del potencial V.

En el sistema de referencia inercial asociado al CM se cumple que $\mathbf{P} = 0$, con lo cual el hamiltoniano queda reducido a

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V\left(r\right) \;\; r = |\mathbf{r}|$$

Hasta ahora todo son cantidades clásicas. Para construir el operador asociado aplicamos las reglas de correspondencia de Schrödinger

$$\mathbf{p} \longrightarrow \mathsf{p} = -i\hbar\nabla_r$$
$$\mathbf{r} \longrightarrow \mathsf{r} = \mathbf{r}$$

de forma que

$$H \longrightarrow \mathrm{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\left(\mathrm{r}\right)$$

Substituyendo $\nabla^2 = \frac{1}{\mathrm{r}}\frac{\partial^2}{\partial r^2}\mathrm{r} - \frac{\mathbf{L}^2}{\hbar^2 \mathrm{r}^2}$ tenemos que

$$\mathrm{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\mathrm{r}}\frac{\partial^2}{\partial r^2}\mathrm{r} + \frac{\mathbf{L}^2}{2m\mathrm{r}^2} + V(\mathrm{r})$$

En FCI habíamos resuelto el problema de autovalores correspondiente a este hamiltoniano y encontramos que los fdo de los estados ligados del espectro discreto son

$$\phi_{nlm} = \phi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)\, Y_m^l(\Omega)$$

donde R_{nl} es la función radial y los armónicos esféricos Y_m^l que obtenemos son los autoestados del momento angular orbital y cumplen

$$\begin{aligned}
\mathbf{L}^2 Y_m^l &= \hbar^2 l(l+1)\, Y_m^l \\
\mathbf{L}_z Y_m^l &= \hbar m Y_m^l \\
\int d\Omega \left(Y_{m'}^{l'}\right)^* Y_m^l &= \delta_{ll'}\delta_{mm'}
\end{aligned}$$

De los casos que hemos estudiado en FCI (átomo de hidrógeno, oscilador tridimensional,...) parece deducirse que el estado fundamental siempre posee $l = 0$, y en consecuencia una fdo

$$\phi_{n00}(\mathbf{r}) = \frac{R_{n0}(r)}{\sqrt{4\pi}}$$

ya que $Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$.

Dado que estamos interesados en buscar aproximaciones al estado fundamental, podemos proponer funciones de prueba que sólo dependan de la coordenada radial, esto es

$$\phi = \phi(r),$$

y entonces el funcional de la energía será

$$E[\phi] = \frac{\int d\mathbf{r}\phi^*(r)\,\mathrm{H}\phi(r)}{\int d\mathbf{r}\,|\phi(r)|^2} = \frac{\int dr \cdot r^2 \phi^*(r)\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}r + V\right\}\phi(r)}{\int dr \cdot r^2\,|\phi(r)|^2}$$

1.3.3. Aplicación del método al átomo de hidrógeno

Apliquemos estas expresiones al ejemplo típico de sistema a dos cuerpos: el átomo de H_1. En este caso

- $m = \frac{m_e m_\pi}{m_e + m_\pi} \approx m_e$ es la masa reducida
- $V(r) = -\frac{e^2}{r}$

- Conviene introducir la variable adimensional $\rho = \frac{r}{a_0},\ a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \simeq 0.53A$

Así el funcional se escribe

$$E\left[\phi\right] = \frac{\int d\rho\rho^2\phi^*(\rho)\left\{-\frac{\hbar^2}{2ma_0^2}\frac{1}{\rho}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\rho^2} - \frac{e^2}{a_0}\frac{1}{\rho}\right\}\phi(\rho)}{\int d\rho\rho^2\left|\phi(\rho)\right|^2}$$

Ahora bien

$$\frac{\hbar^2}{2ma_0^2} = \frac{1}{2}\frac{me^4}{\hbar^2} = E_I,$$

y

$$\frac{e^2}{a_0} = \frac{me^4}{\hbar^2} = 2E_I$$

con lo cual llegamos a la forma final del funcional

$$E\left[\phi\right] = -E_I\frac{\int d\rho\rho^2\phi^*(\rho)\left\{\frac{1}{\rho}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\rho^2} + \frac{2}{\rho}\right\}\phi(\rho)}{\int d\rho\rho^2\left|\phi(\rho)\right|^2}$$

Ya estamos en disposición de proponer una forma para las funciones de prueba para lo cual acudimos, como siempre, a argumentos físicos. De los distintos ejemplos vistos en FCI parece deducirse que en el caso de potenciales que decaen a cero muy suavemente las fdo tienen la forma asintótica

$$\phi(\rho) \to e^{-b\rho},\ \rho \to \infty.$$

Precisamente por ello es razonable proponer funciones de prueba que tengan la forma de un polinomio en ρ por la exponencial anterior. En el caso que nos ocupa investigaremos la función más sencilla posible, que es la propia exponencial.

$$\phi\left(b,\rho\right) = e^{-b\rho}.$$

Para obtener la función de la energía $E(b)$ debemos calcular primero las siguientes integrales

$$\int d\rho\,\rho^2 e^{-2b\rho} = \left(\frac{1}{2b}\right)^3\int_0^\infty x^2 e^{-x}\,dx = \frac{\Gamma(3)}{8b^3} = \frac{1}{4b^3},$$

donde hemos efectuado el cambio de variable $x = 2b\rho$ y los límites de integración son $0,\infty$ tanto antes como después del cambio. Además hemos tenido en cuenta que $\Gamma\left(p\right) = \int dx\,x^{p-1}e^{-x} = (p-1)!$.

Por su parte la integral que aparece en el numerador es

$$\int d\rho\rho^2 e^{-b\rho}\left\{-\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\rho^2}\rho - \frac{2}{\rho}\right\}e^{-b\rho} = \int d\rho\,\left\{\left(2b-2\right)\rho e^{-2b\rho} - b^2\rho^2 e^{-2b\rho}\right\} = \ldots = \frac{b-2}{4b^2},$$

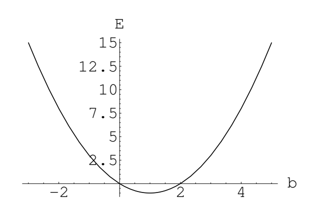


Figura 1.3.: $E[b]$

donde se ha utilizado el mismo cambio de variable $x = 2b\rho$. Finalmente llegamos a la siguiente expresión

$$E[b] = E_I \frac{\frac{b-2}{4b^2}}{\frac{1}{4b^3}} = (b^2 - 2b)E_I$$

Ahora sólo tenemos que minimizar $E[b]$ respecto a b. El único mínimo se obtiene para $b = 1$ y el valor de la función en el mismo es $E[1] = -E_I \simeq -13.6eV$. La fdo, que no está normalizada, es

$$\phi_{EF} = e^{-\rho}.$$

Como puede observarse los resultados obtenidos coinciden idénticamente con los que se obtuvieron en FCI al resolver directamente la ecS. Ello es debido a que la familia de funciones propuestas contiene el verdadero estado fundamental.

Es conveniente estudiar otras propiedades además de la energía para valorar la exactitud del la solución. Vamos a calcular, por ejemplo, el tamaño del átomo. Para estimarlo usaremos el radio cuadrático medio (la raíz cuadrada del valor medio del cuadrado de la distancia electrón–núcleo)

$$rqm = \sqrt{\langle \mathbf{r}^2 \rangle},$$

utilizando la fdo que hemos obtenido, es decir, $\phi(1, r)$:

$$\langle r^2 \rangle = \frac{\int d\mathbf{r}\, \phi^* r^2 \phi}{\int d\mathbf{r}\, \phi^* \phi} = a_0^2 \frac{\int d\rho\, \rho^4 e^{-2\rho}}{\int d\rho\, \rho^2 e^{-2\rho}} = a_0^2 \frac{\Gamma(5)}{4\Gamma(3)} = 3a_0^2.$$

Así el radio cuadrático medio vale

$$rqm = \sqrt{3}a_0.$$

En este caso la familia de funciones de prueba da lugar a un valor de la energía y del tamaño del átomo que son adecuados, pero podríamos encontrar funciones de prueba que reproduciendo muy bien la energía proporcionen valores desastrosos para otras magnitudes.

Utilizemos, por ejemplo, la siguiente fdo $\phi(b, \rho) = \dfrac{\rho}{\rho^2 + b^2}$ que da lugar a una energía

$$E[b] = \frac{\pi - 8b}{2\pi b^2} E_I$$

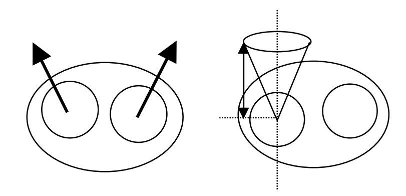


Figura 1.4.: La determinación completa del momento angular es accesible en la mecánica clásica (izquierda) pero no en mecánica cuántica (derecha), donde sólo el módulo y una componente del vector pueden ser conocidos simultáneamente con máxima exactitud.

cuyo mínimo ocurre en $b = \frac{\pi}{4}$ lo que implica que nuestra predicción para la energía del estado fundamental es

$$E = -\frac{8}{\pi^2}E_I \approx -0.81E_I.$$

Este valor tiene un error del 20 %, lo que puede ser considerado aceptable en una primera aproximación. Pero ahora viene la gran desilusión: si calculamos el rqm obtenemos

$$\left\langle r^2 \right\rangle = a_0^2 \int_0^\infty d\rho \frac{\rho^4}{\left(b^2+\rho^2\right)^2} = \infty.$$

Este resultado es debido a que la fdo no decae suficientemente deprisa cuando nos alejamos del origen. De hecho $\phi(\rho) \to \frac{1}{\rho}$ $\rho \to \infty$.

Podemos dar la siguiente moraleja: cuando utilizamos el método variacional, no basta con calcular la energía, sino que hay que estudiar otras cantidades.

1.4. Suma de momentos angulares

El momento angular de una partícula en la mecánica newtoniana es

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \wedge \mathbf{p}$$

Es una función de las magnitudes $\mathbf{r}$ y $\mathbf{p}$ al que podemos asociar el siguiente operador hermítico

$$\mathsf{L} = \mathsf{r} \wedge \mathsf{p}$$

y aunque r y p no conmutan se verifica que $\mathsf{L} = -\mathsf{p} \wedge \mathsf{r}$

Ejemplo

$$\mathsf{L}_z = \mathsf{r}_x\mathsf{p}_y - \mathsf{r}_y\mathsf{p}_x = -\left(\mathsf{p}_x\mathsf{r}_y - \mathsf{p}_y\mathsf{r}_x\right) = -\left(\mathsf{p} \wedge \mathsf{r}\right)_z$$

De las propiedad de conmutación de r y p se deduce que

$$\begin{aligned}
[\mathsf{L}_x, \mathsf{L}_y] &= i\hbar\mathsf{L}_z \\
[\mathsf{L}_z, \mathsf{L}_x] &= i\hbar\mathsf{L}_y \\
[\mathsf{L}_y, \mathsf{L}_z] &= i\hbar\mathsf{L}_x
\end{aligned}$$

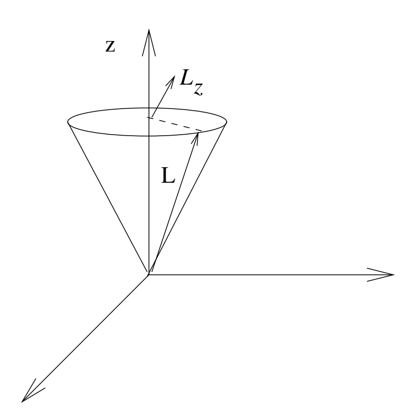


Figura 1.5.: Representación gráfica de $\mathbf{L}$ y L_z para un sistema

A partir de estas relaciones deducimos que las componentes del momento angular no se pueden medir simultáneamente. Sin embargo

$$\left[\mathbf{L}_\alpha, \mathbf{L}^2\right] = 0, \ \alpha = x, y, z$$

Probemos, por ejemplo, con $\left[\mathbf{L}_x, \mathbf{L}^2\right]$

$$\begin{aligned} \left[\mathbf{L}_x, \mathbf{L}^2\right] = & \left[\mathbf{L}_x, \mathbf{L}_y^2\right] + \left[\mathbf{L}_x, \mathbf{L}_z^2\right] & = \\ = \left[\mathbf{L}_x, \mathbf{L}_y\right] \mathbf{L}_y + \mathbf{L}_y \left[\mathbf{L}_x, \mathbf{L}_y\right] & + (y \longleftrightarrow z) & = \\ = i\hbar \left\{\mathbf{L}_z \mathbf{L}_y + \mathbf{L}_y \mathbf{L}_z - \mathbf{L}_y \mathbf{L}_z - \mathbf{L}_z \mathbf{L}_y\right\} = 0 & & \end{aligned}$$

En consecuencia, podemos medir simultáneamente $\mathbf{L}^2$ y L_z ó L_y ó L_x. Habitualmente se escoge L_z. El problema de autovalores es en este caso

$$\begin{aligned} \mathbf{L}^2 \left|lm\right\rangle = \hbar^2 l \left(l+1\right) \left|lm\right\rangle & \qquad l \in \{0, 1, 2, \ldots\} \\ \mathbf{L}_z \left|lm\right\rangle = \hbar m \left|lm\right\rangle & \qquad m \in \{-l, -l+1, \ldots, 0, 1, \ldots l\} \ \forall l \\ \left\langle lm | l'm' \right\rangle = \delta_{ll'} \delta_{mm'} & \end{aligned}$$

En Mecánica Cuántica decimos que un estado posee buen momento angular si conocemos simultáneamente su módulo y una de sus componentes. Esto es, si conocemos $|\mathbf{L}|$ y L_α. Las otras dos componentes no toman valores bien definidos. Todo ocurre como si el momento angular precediese alrededor del eje z definidendo un cono.

Supongamos que el momento angular del sistema se puede descomponer como

$$\mathbf{L} = \mathbf{L}_a + \mathbf{L}_b$$

Podemos intepretar que $\mathbf{L}_{a,b}$ son los momentos angulares de dos partes del sistema y admitiremos que pueden medirse simultáneamente, es decir

$$\left[\mathbf{L}_{a_\alpha}, \mathbf{L}_{b_\beta}\right] = 0$$

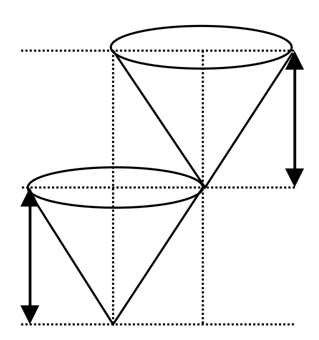


Figura 1.6.: Suma de momentos angulares en mecánica cuántica

Denotaré por

$$|l_a m_a l_b m_b\rangle = |l_a m_a\rangle\,|l_b m_b\rangle$$

a los estados del sistema en los que está bien definido el módulo y la tercera componente del momento angular de cada parte

$$\begin{aligned}\mathbf{L}_a^2\,|l_a m_a l_b m_b\rangle &= \hbar^2 l_a\,(l_a+1)\,|l_a m_a l_b m_b\rangle \\ \mathbf{L}_{a_z}\,|l_a m_a l_b m_b\rangle &= \hbar m_b\,|l_a m_a l_b m_b\rangle \\ \langle l_a m_a l_b m_b | l_a' m_a' l_b' m_b'\rangle &= \delta_{l_a l_a'}\delta_{l_b l_b'}\delta_{m_a m_b'}\delta_{m_b m_b'}\end{aligned}$$

Ahora podemos interrogarnos sobre cúal es la información que realmente podemos obtener sobre el *momento angular suma*. En Mecánica Clásica donde conocemos realmente los vectores $\mathbf{L_a}$ y $\mathbf{L_b}$ su suma también se encuentra bien definida. En Mecánica Cuántica las cosas son mucho más complicadas. Si pensamos en la imagen geométrica sencilla de los vectores precediendo, tendríamos una situación como la de la figura 1.6 en donde las únicas constantes del movimiento son

$$|\mathbf{L_a}|\,,\quad |\mathbf{L_b}|\,,\quad L_{a_z},\quad L_{b_z} \text{ y } \quad L_z = L_{a_z} + L_{b_z}$$

Para investigar de una manera más formal este problema estudiemos algunos conmutadores. Se cumple que

$$\begin{aligned}[\mathbf{L}_x, \mathbf{L}_y] &= i\hbar\mathbf{L}_z, \ldots \\ \left[\mathbf{L}_z, \mathbf{L}^2\right] &= \left[\mathbf{L}_x, \mathbf{L}^2\right] = \left[\mathbf{L}_y, \mathbf{L}^2\right] = 0 \\ \left[\mathbf{L}_a^2, \mathbf{L}^2\right] &= \left[\mathbf{L}_a^2, \mathbf{L}_z\right] = 0 \quad (a \longrightarrow b)\end{aligned}$$

sin embargo

$$\left[\mathbf{L}_{a_z}, \mathbf{L}^2\right] = [\mathbf{L}_{a_z}, \mathbf{L}_a \cdot \mathbf{L}_b] \neq 0$$

Demostremos alguna de las propiedades anteriores, por ejemplo

$$\left[\mathbf{L}_a^2, \mathbf{L}^2\right] = \left[\mathbf{L}_a^2, \mathbf{L}_a^2 + \mathbf{L}_b^2 + 2\mathbf{L}_a \cdot \mathbf{L}_b\right] = 2\sum_i \left[\mathbf{L}_a^2, \mathbf{L}_{a_\mathrm{i}}\right]\mathbf{L}_{b_\mathrm{i}} = 0,$$

o por ejemplo,

$$\left[\mathbf{L}_a^2, \mathbf{L}_z\right] = \left[\mathbf{L}_a^2, \mathbf{L}_{a_z} + \mathbf{L}_{b_z}\right] = \left[\mathbf{L}_a^2, \mathbf{L}_{a_z}\right] = 0.$$

De las expresiones anteriores se deduce, que en cualquier caso, el número máximo de operadores que conmutan entre sí es siempre igual a 4. Asociadas a cada uno de estos conjuntos de operadores tenemos las siguientes bases ortonormales

$$\begin{array}{cccccccccc} \{\mathbf{L}_a^2 & \mathbf{L}_{a_z} & \mathbf{L}_\mathbf{b}^2 & \mathbf{L}_{b_z}\} & | & \{\mathbf{L}_a^2 & \mathbf{L}_b^2 & \mathbf{L}^2 & \mathbf{L}_z\} \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow & | & \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ |l_a & m_a & l_b & m_b > & | & |l_a & l_b & l & m > \end{array}$$

Los elementos de una base son combinaciones lineales de los de la otra

$$|l_a m_a l_b m_b\rangle = \sum_{lm} C_{lm} |l_a l_b l m\rangle$$

Teniendo en cuenta la ortonormalidad de ámbas bases se puede escribir

$$C_{lm} = \langle l_a l_b l m | l_a m_a l_b m_b \rangle ,$$

demostrándose además que las fases de estos estados se pueden elegir de manera que los coeficientes C_{lm} sean reales, es decir

$$C_{lm} = \langle l_a l_b l m | l_a m_a l_b m_b \rangle = \langle l_a m_a l_b m_b | l_a l_b l m \rangle^* = \langle l_a m_a l_b m_b | l_a l_b l m \rangle$$

La probabilidad de encontrar al efectuar una medida sobre el estado del primer miembro un valor $\hbar\sqrt{l\,(l+1)}$ del momento total y un valor $\hbar m$ para L_z es

$$P\,(l, m) = |\langle l_a l_b l m | l_a m_a l_b m_b \rangle|^2 = |C_{lm}|^2$$

Precisamente para recordar que C_{lm} es en realidad un solape entre los estados de las dos bases, se utiliza en el desarrollo anterior la notación

$$|l_a m_a l_b m_b\rangle = \sum_{lm} \langle l_a m_a l_b m_b | l m \rangle |l_a l_b l m\rangle$$

Los coeficientes de la mezcla reciben el nombre de coeficientes de CLEBSCH-GORDAN y se demuestra que son cero excepto quizá si

$$\begin{aligned} l &\in \{|l_a - l_b|, |l_a - l_b| + 1, \ldots, l_a + l_b\} \\ m &= m_a + m_b \end{aligned}$$

Por ello se suele escribir de forma explicita

$$|l_a m_a l_b m_b\rangle = \sum_{l=|l_a-l_b|}^{l_a+l_b} \langle l_a m_a l_b m_b | l m_a + m_b \rangle |l_a l_b l m_a + m_b\rangle$$

La transformación inversa viene dada por los mismos coeficientes, aunque ahora se suma sobre las variables m_a, m_b

$$|l_a l_b l m\rangle = \sum_{m_a, m_b} \langle l_a m_a l_b m_b | l m \rangle |l_a m_a, l_b m_b\rangle$$

siendo $m = m_a + m_b$.

cantidad	cgs	sun 1	sun 2
$\frac{\hbar c}{1eV}$	1.973×10^{-5} cm	eV^{-1}	$\frac{1}{2\pi}eV^{-1}$

Cuadro 1.1.: En "sun 1" $\hbar = 1$, $c = 1$ y eV es la unidad natural de energía . En "sun 2" (las que vamos a utilizar) $h = 1$ $c = 1$ y eV es la unidad natural de energía.

1.5. Energías en cm^{-1}

Los físicos experimentales utilizan en numerosas ocasiones un sistema de unidades en el que las energías vienen dadas en cm^{-1}. En esta sección buscaremos que relación existe entre dicho sistema de unidades y el cgs. Recordemos que

$$\begin{aligned}
\hbar &= 1.0545 \times 10^{-27} erg \cdot s \\
&= 1.0545 \times 10^{-34} J \cdot s \text{ en el MKS} \\
&= 6.582 \times 10^{-16} eV \cdot s \text{ en el MKS} \\
c &= 2.9979 \times 10^{10} cm \cdot s^{-1} \\
\hbar c &= 1.973 \times 10^{-5} eV \cdot cm = 1973 eV \cdot A \\
\left[\frac{\hbar c}{[E]}\right] &= [L]
\end{aligned}$$

Vamos a expresar en distintos sistemas de unidades naturales ("un", numerados uno y dos) la cantidad $\frac{\hbar c}{1eV}$ (ver tabla 1.1).

Tenemos, entonces, la siguiente equivalencia entre el cgs a la izquierda y $un3$ a la derecha

$$\begin{aligned}
1.973 \times 10^{-5} cm &\equiv \frac{1}{2\pi} eV^{-1}, \\
1eV &\equiv \frac{1}{2\pi \times 1.973 \times 10^{-5}} cm^{-1}, \\
&\simeq 8066 cm^{-1}.
\end{aligned}$$

Podemos hablar, por tanto, de $1eV$ o de $8066cm^{-1}$según lo que nos resulte más cómodo. En un experimento donde se miden las longitudes de onda de los fotones emitidos/absorbidos en transiciones entre estados puede parecer natural medir también las energías en cm^{-1}. En este sistema la energía de ionización del H vale $E_I \approx 110000 cm^{-1}$

1.6. Cantidades útiles

- La constante de estructura fina $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137}$.

(http://fig.alqua.org)

Figura 1.7.: Estructura fina de los niveles n = 2 y n=3 del hidrógeno. La distancia energética entre niveles está dada en cm^{-1}.

- $\hbar c = 1.973 \times 10^{-5}\, eV \cdot cm = 1973\, eV \cdot A$
- Energía de ionización $E_I = \frac{1}{2}\frac{me^4}{\hbar^2} \equiv \frac{1}{2}mc^2\frac{e^4}{\hbar^2 c^2} = \frac{1}{2}\left(mc^2\right)\alpha^2 = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{137}\right)^2 0.5 \cdot 10^6\, eV \simeq 13.6eV$
- Radio de BÖHR $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = \frac{(\hbar c)^2}{mc^2 e^2} = \frac{\hbar c}{mc^2}\frac{1}{\alpha} \simeq 0.53\, A$

1.7. Problemas y ejercicios

1. [A] Considere una partícula que efectúa un movimiento unidimensional sometida al siguiente potencial

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 - q\epsilon x$$

El primer término es un oscilador armónico, mientras que el segundo término representa la interacción de la partícula (de carga q) con un campo eléctrico estacionario y homogéneo ϵ. Obtenga valores aproximados de la energía hasta orden $(q\varepsilon)^2$.

2. [A] Obtenga la energía del estado fundamental del hidrógeno suponiendo que el núcleo es una pequeña esfera de radio r_0 uniformemente cargada.

3. [A] Aplique el método variacional para obtener la energía y la función de onda del estado fundamental de un oscilador armónico.

4. [A] Deduzca la energía y la función de onda del primer estado excitado del oscilador, utilizando el método variacional.

5. [A] Obtenga una aproximación al estado fundamental del oscilador utilizando la siguiente familia de funciones de prueba.

$$\Psi(b, x) = \frac{1}{x^2 + b}$$

6. [A] Un sistema se encuentra formado por dos partículas que poseen momento angular bien definido y caracterizado por los números cuánticos

$$\begin{aligned} l_1 &= 1 \\ m_1 &= 0 \\ l_2 &= 1 \\ m_2 &= 0 \end{aligned}$$

   a) Deduzca los posibles valores de L asociado al momento angular total
   b) Escriba el estado anterior como una combinación lineal de estados con buen momento angular.

7. [A] Un sistema se encuentra formado por dos partículas con momentos angulares $\mathbb{L}_a$ y $\mathbb{L}_b$. Si definimos el momento angular total del sistema como $\mathbb{L} = \mathbb{L}_a + \mathbb{L}_b$, obtenga los conmutadores siguientes:

   a) $[\mathbf{L}_x, \mathbf{L}_y] = i\hbar\mathbf{L}_z$
   b) $\left[\mathbf{L}_z, \mathbf{L}^2\right] = 0$
   c) $\left[\mathbf{L}_a^2, \mathbf{L}^2\right] = 0$
   d) $\left[\mathbf{L}_a^2, \mathbf{L}_z\right] = 0$
   e) $\left[\mathbf{L}_{a_z}, \mathbf{L}^2\right] = \mathbf{L}_{a_y}\mathbf{L}_{b_x} - \mathbf{L}_{a_x}\mathbf{L}_{b_y}$

Algunas soluciones

Ejercicio 1 (perturbación de un oscilador armónico mediante un campo eléctrico)

Vamos a afrontar el problema primero utilizando la teoría de perturbaciones y después aplicando un desarrollo en serie para dar una solución exacta.

Método perturbativo. Las correcciones a la energía a orden uno y a orden dos son sendas integrales. Para aprovechar las condiciones de ortonormalidad sobre las funciones de onda del oscilador armónico, vamos a utilizar los operadores $\mathcal{A}$ y $\mathcal{A}^+$, intentando expresar el operador $\mathcal{X}$ en función de ellos. Para ello, recordemos la expresión de $\mathcal{A}$ y $\mathcal{A}^+$ en términos de operadores conocidos

$$\begin{aligned} \mathcal{A} &= (2\hbar m\omega)^{-\frac{1}{2}} (m\omega\mathcal{X} + i\mathcal{P}) \\ \mathcal{A}^+ &= (2\hbar m\omega)^{-\frac{1}{2}} (m\omega\mathcal{X} - i\mathcal{P}) \end{aligned}$$

de donde, resolviendo el sistema para $\mathcal{X}$

$$\mathcal{X} = \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\mathcal{A} + \mathcal{A}^+\right)$$

Sólo queda calcular las correcciones. La primera es

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \left\langle \phi_n^{(0)} \left| -q\varepsilon\mathcal{X} \right| \phi_n^{(0)} \right\rangle \\ &= -q\varepsilon \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^{\frac{1}{2}} \left\langle \phi_n^{(0)} \left| \mathcal{A} + \mathcal{A}^+ \right| \phi_n^{(0)} \right\rangle \\ &= cte \times \left(\left\langle \phi_n^{(0)} \left| \mathcal{A} \right| \phi_n^{(0)} \right\rangle + \left\langle \phi_n^{(0)} \left| \mathcal{A}^+ \right| \phi_n^{(0)} \right\rangle \right) \end{aligned}$$

Las dos integrales se anulan, porque sabemos que

$$\begin{aligned} \mathcal{A} \left| \phi_n \right\rangle &= \sqrt{n} \left| \phi_{n-1}^{(0)} \right\rangle \\ \mathcal{A}^+ \left| \phi_n \right\rangle &= \sqrt{n+1} \left| \phi_{n+1}^{(0)} \right\rangle \end{aligned}$$

y $\int \phi_i^{(0)} \phi_j^{(0)} dq = \delta_{ij}$ si las autofunciones del oscilador armónico están convenientemente normalizadas. Por tanto $E^{(1)} = 0$. Tendremos que añadir más términos al desarrollo.
La segunda corrección a la energía supone más engorro pero ningún principio nuevo

$$\begin{aligned} E^{(2)} &= \sum_{n \neq j} \frac{\left| \left\langle \phi_j^{(0)} \left| -q\varepsilon\mathcal{X} \right| \phi_n^{(0)} \right\rangle \right|^2}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}} \\ &= \frac{\hbar \left(q\varepsilon\right)^2}{2m\omega} \sum_{n=j\pm1} \frac{\left| \left\langle \phi_j^{(0)} \left| \mathcal{A} + \mathcal{A}^+ \right| \phi_n^{(0)} \right\rangle \right|^2}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}} \end{aligned}$$

para $n = j - 1$ sólo es no nula la integral con $\mathcal{A}^+$ como operador, y para $n = j + 1$ la que tiene a $\mathcal{A}$ como operador.

$$\begin{aligned} E^{(2)} &= \frac{\hbar \left(q\varepsilon\right)^2}{2m\omega} \left(\frac{\left| \left\langle \phi_j^{(0)} \left| \mathcal{A} \right| \phi_{j+1}^{(0)} \right\rangle \right|^2}{E_{j+1}^{(0)} - E_j^{(0)}} + \frac{\left| \left\langle \phi_j^{(0)} \left| \mathcal{A} \right| \phi_{j-1}^{(0)} \right\rangle \right|^2}{E_{j-1}^{(0)} - E_j^{(0)}} \right) \\ &= \frac{\left(q\varepsilon\right)^2}{2m\omega^2} \left(n - (n+1)\right) \\ &= -\frac{\left(q\varepsilon\right)^2}{2m\omega^2} \end{aligned}$$

donde he utilizado en los denominadores la expresión de la energía del oscilador armónico, $E_n^{(0)} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega$.

Método exacto. Otra forma de resolver el problema consiste en darse cuenta de que $V(x) = \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 - q\varepsilon x = \frac{1}{2} m\omega^2 \left(x - \frac{q\varepsilon}{m\omega^2}\right)^2 - \frac{1}{2} \frac{\left(q\varepsilon\right)^2}{m\omega^2} = \frac{1}{2} m\omega^2 x'^2 - \frac{1}{2} \frac{\left(q\varepsilon\right)^2}{m\omega^2}$

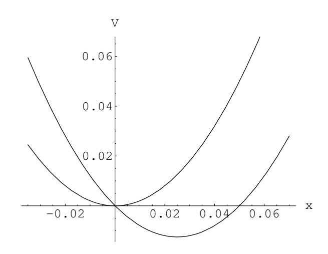


Figura 1.8.: La curva que pasa por el $0, 0$ corresponde al potencial no perturbado.

Como $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \doteq \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x'}$se puede escribir

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x'^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x'^2 - \frac{(q\varepsilon)^2}{2m\omega^2}$$

que no es más que el hamiltoniano de un oscilador armónico idéntico al no perturbado pero cuyo origen de potenciales ha sido desplazado en $-\frac{1}{2}\frac{(q\varepsilon)^2}{m\omega^2}$. Por tanto

$$\begin{aligned} E_n &= \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) - \frac{1}{2}\frac{(q\varepsilon)^2}{m\omega^2} \\ &= E_n^0 - \frac{1}{2}\frac{(q\varepsilon)^2}{m\omega^2} \end{aligned}$$

Interpretación El potencial antes y después de la perturbación se encuentra representado en la figura 1.8. La característica esencial del oscilador armónico es que sus niveles de energía son equiespaciados. Esto se mantiene al aplicar el campo eléctrico, pero todos ellos se desplazan $\frac{1}{2}\frac{(q\varepsilon)^2}{m\omega^2}$ hacia abajo.

Cabe señalar que el método exacto lo es porque su validez no depende de la pequeñez del campo aplicado, ε. Sin embargo, las fórmulas del método aproximado no serían válidas si ε fuera grande. Por otra parte, nos damos cuenta de que los términos $E^{(3)}$ y sucesivos se anulan, pues con un desarrollo truncado a orden 2 se obtiene la solución exacta. Finalmente, se puede decir que para cualquier perturbación que dependa de una potencia impar de $\mathcal{X}$, la primera corrección a la energía es nula. ¿Por qué?.

2. Estructura fina del átomo de hidrógeno

En FCI se introdujo un modelo no relativista para estudiar el átomo de hidrógeno. Suponiendo (i) que el electrón es una partícula sin espín, (ii) que su velocidad es despreciable frente a la de la luz y (iii) que interacciona electrostáticamente con el núcleo, pudimos utilizar la ecS para obtener las autoenergías y autofunciones del problema. Sin embargo, (i) es incorrecta y (ii) sólo es una aproximación por lo que cabe esperar la existencia de efectos relativistas apreciables. Como veremos más adelante, el espín juega un papel importante en este problema y por ello empezaremos repasando parte de la fenomenología que dió lugar al descubrimiento del mismo.

2.1. Experimentos que condujeron al espín

Fueron de dos tipos esencialmente

- Interacción del átomo con un campo magnético $\mathbf{B}$ estacionario y homogéneo (efectos Zeeman y Paschen-Back, que se diferencian en la intensidad de campo aplicado y de los que estudiaremos sólo el primero).
- Interacción con un campo $\mathbf{B}$ estacionario pero con un gradiente espacial relativamente débil (experimento de Stern-Gerlach).

2.1.1. Interacción con el campo magnético: el hamiltoniano

El hamiltoniano de una partícula en un campo magnético estacionario

Como siempre, la clave para abordar el problema es identificar el hamiltoniano que gobierna el sistema. Empecemos por considerar la expresión de H para una partícula de masa m y carga q sumergida en un campo magnético estacionario $\mathbf{B}$ (no hay campo eléctrico). En el cgs

$$H = \frac{1}{2m}\left(\mathbf{p} - \frac{q}{c}\mathbf{A}\right)^2$$

Si $\mathbf{B}$ es homogéneo se puede escribir el potencial vector como

$$\mathbf{A} = -\frac{1}{2}\mathbf{r} \wedge \mathbf{B}$$

mientras que si existe un pequeño gradiente la expresión precedente será válida sólo de forma aproximada, es decir

$$\mathbf{A} \simeq -\frac{1}{2}\mathbf{r} \wedge \mathbf{B}$$

En estas condiciones

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2m}\left(\mathbf{p}+\frac{q}{2c}\mathbf{r}\wedge\mathbf{B}\right)^2 \\ &= \frac{\mathbf{p}^2}{2m}+\frac{q}{4mc}\left[\mathbf{p}\cdot(\mathbf{r}\wedge\mathbf{B})+(\mathbf{r}\wedge\mathbf{B})\cdot\mathbf{p}\right]+\frac{q^2}{8mc^2}\left|\mathbf{r}\wedge\mathbf{B}\right|^2 \end{aligned}$$

Aplicando las relaciones del producto mixto y teniendo en cuenta que conviene mantener el orden de los productos, dado que cuando cuanticemos H los operadores **p** y **r** no conmutan, resulta

$$\mathbf{p}\cdot(\mathbf{r}\wedge\mathbf{B})=\mathbf{B}\cdot(\mathbf{p}\wedge\mathbf{r})$$

Como el momento angular es[1] $\mathbf{L}=\mathbf{r}\wedge\mathbf{p}$.

$$\begin{aligned} H &= \frac{\mathbf{p}^2}{2m}-\frac{q}{2mc}\mathbf{B}\cdot\mathbf{L}+\frac{q^2}{8mc^2}B^2r_\perp^2 \\ &= T+W_1+W_2 \end{aligned}$$

donde $|\mathbf{r}\wedge\mathbf{B}|=Br\sin\theta=Br_\perp$.

Interpretación: el primer término es proporcional a $\mathbf{B}\cdot\mathbf{L}$ y se le llama *paramagnético* porque *orienta* el momento angular del sistema (favorece que **L** sea paralelo/antiparalelo a **B** según el signo de q). El otro, mucho más débil, es proporcional a $B^2r_\perp^2$ y se le llama *diamagnético* (no tiene influencia sobre **L**).

Simplificación del hamiltoniano

La estimación de los órdenes de magnitud de los términos W_1 y W_2 nos permitirá despreciar el segundo con cierta tranquilidad. Utilizando que $|\mathbf{L}|\approx\hbar$, se tiene que para una partícula de carga y masa las del electrón, $|q|=e$ y $m=m_e$,

$$|\langle \mathrm{W}_1\rangle|\propto\frac{e}{2m_ec}B\hbar=\frac{e\hbar}{2m_ec}B=\mu_BB$$

donde μ_B se conoce con el nombre de *magnetón de* BOHR y su valor en unidades cgs es $\mu_B=9.273\times10^{-21}ergG^{-1}=5.792\times10^{-9}eVG^{-1}$. El orden de magnitud del campo magnético B implicado en un experimento tipo ZEEMAN es aproximadamente[2] $B\lessapprox 10^4G=1T$. Con estos datos $|\langle \mathrm{W}_1\rangle|\lessapprox 10^{-4}eV$ El segundo término de la perturbación vale

[1] A la cantidad $\mathbf{r}\wedge m\mathbf{v}$ se le llama *momento de la cantidad de movimiento*, mientras que al momento del momento lineal $\mathbf{L}=\mathbf{r}\wedge\mathbf{p}$ se le llama *momento angular*.

Ejercicio Demuestre que $\mathbf{p}\wedge\mathbf{r}=-\mathbf{r}\wedge\mathbf{p}=-\mathbf{L}$

[2] En realidad se pueden aplicar campos mucho más intensos, que dan lugar al llamado efecto Paschen-Back

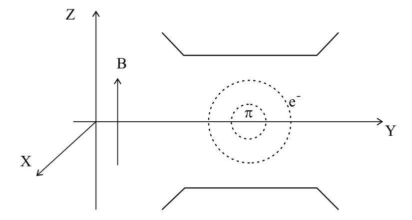


Figura 2.1.: Un átomo penetra en la región entre dos imanes cuyo perfil se ve en la figura: es el experimento Stern-Gerlach (v. [Alonso, p 141]).

$$
\begin{aligned}
|\langle \mathrm{W}_2 \rangle| &\approx \frac{e^2 B^2}{8 m_e c^2} a_0^2 \\
\frac{e^2 B^2}{8 m_e c^2} a_0^2 &= \frac{1}{2} \left(\frac{e\hbar}{2 m_e c} \right)^2 \frac{m_e a_0^2}{\hbar^2} B^2 \\
&= \frac{1}{2} \frac{(\mu_B B)^2}{\frac{m_e e^4}{\hbar^2}} = \frac{1}{2} \frac{(\mu_B B)^2}{E_I} \\
|\langle \mathrm{W}_2 \rangle| &\lessapprox 10^{-9} eV
\end{aligned}
$$

Hamiltoniano del átomo de H_1 en presencia del campo B externo

El hamiltoniano de un átomo de hidrógeno (o de un átomo hidrogenoide) en presencia de un campo magnético es

$$
H = T_n + T_e + V_{n-e}^c + \frac{e}{2 m_e c} \mathbf{B} \cdot \mathbf{L}_e - \frac{e}{2 m_n c} \mathbf{B} \cdot \mathbf{L}_n
$$

donde los dos primeros términos representan la energía cinética del electrón y del núcleo respectivamente, V_{n-e}^c es la interacción culombiana entre dichas partículas y los dos sumandos restantes representan la interacción con el campo magnético externo si despreciamos el término diamagnético,.

2.1.2. Efecto Zeeman

¿Qué efecto tiene el campo externo sobre los niveles del átomo de H_1?. Para responder a esta pregunta, el movimiento del átomo en conjunto es irrelevante, de modo que es adecuado pasar al sistema del centro de masas (CM). Conviene reescribir el hamiltoniano en función de las coordenadas relativa y del CM tal como hicimos en FCI. Ahora la situación es algo más complicada porque también hay que transformar los momentos $\mathbf{L}_e$ y $\mathbf{L}_n$. Para satisfacer este objetivo es importante recordar algunas de las relaciones básicas entre ámbos sistemas de coordenadas.

$$\begin{aligned}
\mathbf{r_e} &= \frac{m_n}{M}\mathbf{r} + \mathbf{R} \\
\mathbf{r}_n &= -\frac{m_e}{M}\mathbf{r} + \mathbf{R} \\
\mathbf{P} &= \mathbf{p_e} + \mathbf{p}_n \\
\mathbf{p} &= \frac{m_n}{M}\mathbf{p_e} - \frac{m_e}{M}\mathbf{p}_n \\
\mathbf{L} + \mathbf{L_{cm}} &= \mathbf{L_e} + \mathbf{L}_n
\end{aligned}$$

donde

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \wedge \mathbf{p}, \;\; \mathbf{L_{cm}} = \mathbf{R} \wedge \mathbf{P}$$

Estas relaciones tienen validez general, tanto si el momento lineal coicide con la cantidad de movimiento, como si existe un campo magnético y el momento lineal tiene una expresión más complicada. Empleando estas relaciones tenemos

$$\frac{e}{2m_e c}\mathbf{B} \cdot \mathbf{L}_e - \frac{e}{2m_N c}\mathbf{B} \cdot \mathbf{L}_n = \frac{e}{2m_e c}\mathbf{B} \cdot (\mathbf{L} + \mathbf{L_{cm}}) - \frac{e}{2c}\left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_n}\right)\mathbf{B} \cdot \mathbf{L}_n$$

En el sistema del CM se verifica que

$$\begin{aligned}
\mathbf{L_{cm}} &= 0 \\
\mathbf{P} = 0 \quad &\rightarrow \quad \mathbf{p} = \mathbf{p_e} = -\mathbf{p}_n \\
\mathbf{R} = 0 \quad &\rightarrow \quad \mathbf{r}_n = -\frac{m_e}{M}\mathbf{r}
\end{aligned}$$

y en consecuencia la relación que existe entre los momentos angulares relativo y del núcleo es

$$\mathbf{L}_n = \left(\frac{m_e}{M}\right)\mathbf{L}$$

lo que nos demuestra que el segundo es despreciable frente al primero, y por tanto la interacción del protón con el campo magnético externo es muy inferior a la que experimenta el electrón. Este hecho tiene una interpretación sencilla debido a que el protón es tan pesado que practicamente se confunde con el CM, y por tanto es este sistema de referencia está casi en reposo. Por tanto

$$\begin{aligned}
H &= \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} + \frac{\mu_B}{\hbar}\mathbf{B} \cdot \mathbf{L} \\
&= H_0 + \frac{\mu_B}{\hbar}\mathbf{B} \cdot \mathbf{L}
\end{aligned}$$

Señalemos que la expresión anterior es válida en el sr del CM y aproximada porque (i) hemos despreciado la interacción del protón con el campo magnético y (ii) porque sólo hemos tenido en cuenta el término paramagnético.

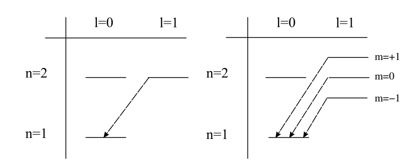


Figura 2.2.: Gráfico de niveles para explicar las medidas antes y después de la aplicación del campo magnético.

El espectro en presencia del campo externo B

Aplicamos nuestro hamiltoniano H sobre un estado $|nlm\rangle$ que es autoestado del hamiltoniano no perturbado H_0, ya que verifica $\mathrm{H}_0 |nlm\rangle = \left(-\frac{Z^2 E_I}{n^2}\right)|nlm\rangle$, y además supondremos que el campo magnético aplicado solo tiene componente z con lo cual

$$\begin{aligned} \mathrm{H}|nlm\rangle &= \left(\mathrm{H}_0 + \frac{\mu_B}{\hbar} B \cdot \mathbf{L}\right)|nlm\rangle \\ &= \left(\mathrm{H}_0 + \frac{\mu_B}{\hbar} B \mathbf{L}_z\right)|nlm\rangle \\ &= \left(-\frac{Z^2 E_I}{n^2} + \mu_B B m\right)|nlm\rangle \end{aligned}$$

Observamos algo muy interesante:*los autoestados de* H_0 *lo son también de* H *pero con autovalores modificados* (las energías han cambiado). El campo magnético origina un desdoblamiento de forma que los estados de un mismo nivel n tienen ahora energías diferentes según el valor del número cuántico m, esto es, de la proyección del momento angular orbital.

$$E_{nm} = -\frac{Z^2 E_I}{n^2} + \mu_B B m$$

Si tenemos un nivel caracterizado por $n = 2$ y lo sumergimos en un campo magnético pasaremos de un nivel a tres caracterizados por $n = 2, m = -1, 0, 1$. Como puede observarse en la figura uno de estos niveles esta formado, en realidad por dos estados degenerados, mientras que los otros dos son estados no degenerados. El salto de energía entre niveles con valores de m consecutivos es $\mu_B B$.

En realidad lo que el experimental detecta son los fotones emitidos o absorbidos en las transiciones entre dichos niveles y el fundamental con $n = 1$. Y para ser más precisos, lo que se mide es la longitud de onda del fotón asociado a cada transición. En ausencia de campo magnético se observan sólo fotones de una única longitud de onda, que llamaremos λ_0, pero cuando activamos el campo magnético detectamos fotones con tres longitudes de onda diferentes: λ_0, que coincide con la original, λ_1 y λ_{-1}.

Pasamos ahora a cuantificar la diferencia entre las longitudes de onda de los tres fotones emitidos. Cuando $B = 0$ la energía de los fotones es

$$\Delta E = E_2 - E_1 = -\frac{Z^2 E_I}{2^2} - \left(-\frac{Z^2 E_I}{1^2}\right) = \frac{3}{4} Z^2 E_I$$

dato	$\mathbf{B}=0$	$\mathbf{B}\neq 0$
energía fotones	$\Delta E=\frac{3}{4}Z^2E_I$	$\Delta E_m=\Delta E+\mu_B Bm$
longitudes onda	$\lambda_0=\frac{8\pi}{3}\frac{\hbar c}{Z^2E_I}$	$\lambda_m=\lambda_0\left(1-\frac{4\mu_B Bm}{3Z^2E_I}\right)$

Cuadro 2.1.: Salto energético en una transición $|21m\rangle \rightarrow |100\rangle$ y su traducción en longitud de onda de los fotones de transición antes y después de la aplicación de un campo magnético.

pero cuando se aplica un campo dicha energía depende del número cuántico m:

$$\Delta E_m = E_{2,m} - E_1 = -\frac{Z^2E_I}{4} + \mu_B Bm + Z^2E_I = \frac{3}{4}Z^2E_I + \mu_B Bm$$

En ausencia de campo

$$\begin{aligned}\Delta E &= h\nu_0 = \frac{\hbar c}{\lambda_0} = 2\pi\frac{\hbar c}{\lambda_0} \\ \lambda_0 &= 2\pi\frac{\hbar c}{\Delta E} = \frac{8\pi}{3}\frac{\hbar c}{Z^2E_I} \\ &\simeq \frac{1216}{Z^2}\text{A}\end{aligned}$$

Y tras activar el campo magnético se tiene (en términos de la longitud de onda del único fotón original)

$$\begin{aligned}\lambda_m &= 2\pi\frac{\hbar c}{\frac{3}{4}Z^2E_I + \mu_B Bm} \\ &= \lambda_0\left(1-\frac{4\mu_B Bm}{3Z^2E_I}\right) \\ &= \lambda_0\left(1\pm O\left(\frac{10^{-5}}{Z^2}\right)\right)\end{aligned}$$

La longitud de onda del fotón original y la de los nuevos apenas difieren en una cienmilésima de su valor original. En la tabla 2.1 se encuentra un resumen de los resultados.

Efectos Zeeman normal y anómalo

En definitiva, al aplicar un campo $\mathbf{B}$ estacionario y homogéneo se rompe la degeneración de los niveles del átomo de hidrógeno, caracterizados por el número cuántico principal n, ya que las energías del sistema pasan a depender también del número cuántico m. Sabemos que

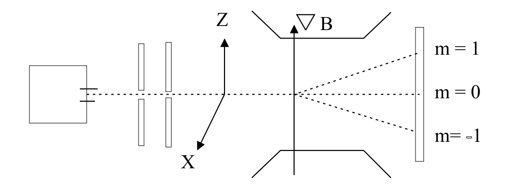


Figura 2.3.: Experimento Stern - Gerlach. v. [Alonso, p 141].

$$m \in \{-l, -l+1, \ldots, l-1, l\}$$

y que l toma valores enteros desde 0 a $n-1$ de manera que cada nivel se desdobla en $2l_{max}+1 = 2n-1$ subniveles. Por tanto deben aparecer un número impar de subniveles. Además la separación en energía entre niveles consecutivos es siempre $\mu_B B$.

Esto es un hecho que se observa experimentalmente de manera frecuenta pero que no tiene caracter universal. En efecto, en ocasiones se observa un número par de subniveles, lo cual es inexplicable según la teoría cuántica que ha sido introducida hasta ahora. Un caso típico es el del estado fundamental del átomo de hidrógeno que se desdobla en dos subniveles separados entre sí $2\mu_B B$. Para distinguir entre los dos tipos de comportamiento se habla de *efecto* ZEEMAN *normal* y ZEEMAN *anómalo* según que el desdoblamiento dé lugar a un número impar o par de subniveles.

Advertencia: el campo magnético**B** es responsable del desdoblamiento de los niveles de energía pero no de las transiciones que se observan entre los distintos (sub)niveles. Un campo estacionario no puede producir transiciones entre niveles atómicos.

2.1.3. Experimento Stern-Gerlach

A diferencia de los experimentos tipo ZEEMAN en los que el átomo se sumerge en un campo **B** homogéneo y estacionario, en los experimetos tipo STERN-GERLACH se hace pasar un haz de átomos por un campo magnético $\mathbf{B} = B\mathbf{k}$ estacionario pero *no homogéneo*. En estos casos el campo aplicado posee un gradiente $\partial_z B$ relativamente débil y homogéneo.

Consideremos un haz de átomos que escapan a través de un pequeño orificio practicado en la pared de un horno a alta temperatura. Posteriormente el haz es colimado mediante una serie de rendijas e introducido en el imán que genera un campo magnético estacionario e inhomogéneo. Dicho campo divide el haz original en varios subhaces que impactan sobre una placa fotográfica emplazada al final del imán.

Nuestro objetivo consiste en la caracterización del movimiento del haz de átomos en el sr del laboratorio. Para poder determinar la desviación que sufre el haz debemos calcular la fuerza total que actua sobre cada átomo. Tenemos que

$$\begin{aligned} \mathbf{F} &= \mathbf{F}_e + \mathbf{F}_n \\ \mathbf{F_z} &= -\partial_{z_e}\left(V^{tot}\right) - \partial_{z_n}\left(V^{tot}\right) \end{aligned}$$

donde

$$V^{tot} = V^c_{n-e} + \frac{e}{2m_e c}\mathbf{B}\left(\mathbf{r}_e\right)\cdot\mathbf{L}_e - \frac{e}{2m_n c}\mathbf{B}\left(\mathbf{r}_n\right)\cdot\mathbf{L}_n$$

y como el campo sólo tiene componente z

$$V^{tot} = V^c_{n-e} + \frac{e}{2m_e c}B\left(\mathbf{r}_e\right)L_{ez} - \frac{e}{2m_n c}B\left(\mathbf{r}_n\right)L_{nz}$$

Resulta cómodo substituir el sr inercial del laboratorio por una sucesión de sistemas inerciales cada uno de los cuales se mueve con la velocidad del CM en un instante dado y su origen de coordenadas coincide con la posición del CM en dicho instante. En cada instante de tiempo, en el sistema correspondiente, se cumple que

$$\begin{aligned}\mathbf{r_e} &= \frac{m_n}{M}\mathbf{r}+\mathbf{R} &= \frac{m_n}{M}\mathbf{r}\\ \mathbf{r}_n &= -\frac{m_e}{M}\mathbf{r}+\mathbf{R} &= -\frac{m_e}{M}\mathbf{r}\end{aligned}$$

ya que en el sr propio $\mathbf{R}=0$. Como tambien se verifica que $\mathbf{P}=0$

$$\begin{aligned}\mathbf{p_e} &= \frac{m_e}{M}\mathbf{P}+\mathbf{p} &= \mathbf{p}\\ \mathbf{p}_n &= \frac{m_n}{M}\mathbf{P}-\mathbf{p} &= -\mathbf{p}\end{aligned}$$

y de aquí concluimos que

$$\begin{aligned}\mathbf{L_e} &= \frac{m_n}{M}\mathbf{L}\\ \mathbf{L}_n &= -\frac{m_e}{M}\mathbf{L}\end{aligned}$$

de manera que en el sr propio

$$V^{tot} = V^c_{n-e} + \frac{e}{2m_e c}\frac{m_n}{M}B\left(\mathbf{r_e}\right)L_z + \frac{e}{2m_n c}\frac{m_e}{M}B\left(\mathbf{r}_n\right)L_z$$

Si tenemos en cuenta que $m_n \simeq M$ y que $m_e \ll M$, el segundo sumando es despreciable frente al primero con lo cual

$$V^{tot} = V^c_{n-e} + \frac{e}{2m_e c}B\left(\mathbf{r_e}\right)L_z$$

La fuerza que experimenta el sistema es la misma en cualquier sr inercial por lo que podemos realizar su cálculo en el sistema que localmente coincide con el CM. Además dicha fuerza deriva del potencial que acabamos de calcular

$$\begin{aligned}\mathbf{F}_z &= \mathbf{F}_{\mathbf{e}_z}+\mathbf{F}_{n_z} = -\partial_{z_e}\left(V^{tot}\right) + -\partial_{z_n}\left(V^{tot}\right)\\ \mathbf{F_{ez}} = -\partial_{z_e}\left(V^{tot}\right) &= -\partial_{z_e}\left(V^c_{n-e}\right) + \frac{e}{2m_e c}\partial_{z_e}(B(\mathbf{r_e})L_z)\\ &= \mathbf{F}^c_{e_z} - \frac{e}{2m_e c}\partial_{z_e}(B(\mathbf{r}_e)L_z)\\ \mathbf{F}_{n_z} = -\partial_{z_n}\left(V^{tot}\right) &= \mathbf{F}^c_{n_z}\end{aligned}$$

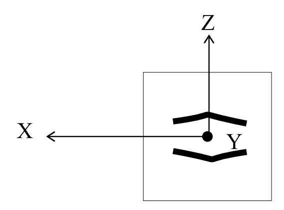


Figura 2.4.: Aspecto de los impactos.

Teniendo en cuenta que las fuerzas internas debidas a COULOMB se anulan entre si, nos queda

$$\mathbf{F}_z = -\frac{e}{2m_e c}\partial_{z_e}(B(\mathbf{r_e})L_z)$$

y si admitimos que el estado interno del átomo no cambia al atravesar el imán, L_z es una constante con lo cual llegamos a la expresión final simplicada para la fuerza.

$$\mathbf{F_z} = -\frac{\mu_B}{\hbar}\partial_z(B)L_z = -\mu_B\,(\partial_z B)\,m$$

Un átomo que penetre en el imán y cuyo nivel esté caracterizado por n, sufrirá una desviación vertical proporcional al valor del número cuántico m. Puesto que en dicho nivel de energía m puede tomar $2n-1$ valores distintos debería aparecer un número igual de impactos en la placa fotográfica colocada tras el imán.

El experimento original se hizo en 1922 con átomos de plata, pero dado que su estructura es más compleja que la del átomo de hidrógeno, fue repetido por PHIPPS y TAYLOR con este gas. Empleando una temperatura del orden de $1000K$, garantizamos que la velocidad de los átomos es suficientemente alta y que la mayoría de ellos está en el estado fundamental ($1s$). En efecto, la energía cinética media de los átomos a $1000K$ es del orden de $kT \approx 0.1eV$ y por lo tanto la probabilidad de que un choque entre dos átomos uno de ellos sea excitado desde el nivel fundamental a otro nivel de energía superior es muy pequeña.

En estas condiciones, según la teoría que hemos descrito, el campo no debería producir ningún efecto sobre el haz. Sin embargo, el experimento muestra una división del haz en dos partes que se separan verticalmente y que dan lugar a dos impactos simétricamente dispuestos respecto del punto de desviación nula[3]. Aunque la teoría predice con caracter general un numero impar de impactos, en ocasiones se observa un número par. Estamos ante una nueva indicación de que la teoría cuántica que hemos ido introduciendo a lo largo de este curso es incorrecta, o al menos incompleta.

2.2. Introducción del espín

2.2.1. Propiedades del espín

1. Para poder explicar las contradicciones entre teoría y experimento que hemos citado a lo largo del capítulo introducimos la noción de espín como momento intrín-

[3] en realidad no se encuentran puntos bien definidos, sino manchas.

seco[4]. El electrón, además de su momento orbital $\mathbf{L} = \mathbf{r} \wedge \mathbf{p}$, tiene un momento angular de espín, $\mathbf{S} = (S_x, S_y, S_z)$.

2. Dado que es un momento angular, los operadores asociados a sus componentes deben respetar las siguientes reglas de conmutación

$$\begin{aligned} [\mathsf{S}_x, \mathsf{S}_y] &= i\hbar \mathsf{S}_z \\ [\mathsf{S}_z, \mathsf{S}_x] &= i\hbar \mathsf{S}_y \\ [\mathsf{S}_y, \mathsf{S}_z] &= i\hbar \mathsf{S}_x \end{aligned}$$

Como vemos, no se pueden medir simultáneamente y con precisión arbitraria todas las componentes del espín. Sólo podremos medir simultáneamente una de las componentes, habitualmente S_z, y el módulo al cuadrado $S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2$, ya que

$$\left[\mathsf{S}_z, \mathsf{S}^2\right] = 0$$

3. Ecuaciones de autovalores

$$\begin{aligned} \mathsf{S}_z \left|s m_s\right\rangle &= \hbar m_s \left|s m_s\right\rangle \\ \mathsf{S}^2 \left|s m_s\right\rangle &= \hbar^2 s\left(s+1\right) \left|s m_s\right\rangle \end{aligned}$$

Dado s, $m_s \in \{-s, -s+1, \ldots, s-1, s\}$. En la siguiente sección determinaremos a partir del experimento los valores que puede tomar el número cuántico s.

4. El espín no depende de los grados de libertad espaciales; es independiente de la posición y del momento lineal de la partícula. Este hecho se expresa imponiendo que

$$\begin{aligned} [\mathsf{S}_\alpha, \mathsf{r}_\beta] &= 0 \\ [\mathsf{S}_\alpha, \mathsf{p}_\beta] &= 0 \\ [\mathsf{S}_\alpha, \mathsf{L}_\beta] &= 0 \end{aligned}$$

5. El momento angular total es

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$$

y dado que $\mathbf{S}$ y $\mathbf{L}$ son momentos angulares, $\mathbf{J}$ cumple las relaciones de conmutación propias de un momento angular (podeis comprobarlo como ejercicio).

[4] A pesar de que la noción de espín se descubió intentando asociar un tamaño no nulo al electrón y suponiéndo un movimiento de rotación alrededor de un eje de simetría, las contradicciones asociadas a un tamaño finito del electrón (si el electrón poseyera un radio razonablemente pequeño su energía electromagnética superaría a su energía en reposo; por el contrario si su energía electromagnética fuese razonablemente pequeña, su radio debería superar al del átomo), hicieron que sólo perviviera la idea de un momento intrínseco asociado a una partícula puntual e independiente del movimiento del electrón. Por todo lo que se sabe hasta hoy el electrón no tiene estructura interna.

6. Además, se cumple que

$$\begin{aligned}\left[\mathbf{L}^2, \mathbf{J}^2\right] &= 0\\ \left[\mathbf{L}^2, \mathbf{J}_z\right] &= 0\\ \left[\mathbf{S}^2, \mathbf{J}^2\right] &= 0\\ \left[\mathbf{S}^2, \mathbf{J}_z\right] &= 0\end{aligned}$$

7. Utilizando los dos apartados anteriores podemos distinguir dos tipos de estados

   a) Aquéllos en los que están bien definidos $\left\{\mathbf{L}^2, L_z, \mathbf{S}^2, S_z\right\}$ y que denotaremos como
   $$|lm_l sm_s\rangle$$
   con $m_l \in \{-l, -l+1, \ldots, l-1, l\}$ y $m_s \in \{-s, -s+1, \ldots, s-1, s\}$. A esta descripción la llamaremos descripción con "buen $\mathbf{L}, \mathbf{S}$".

   b) Aquellos en los que están bien definidos $\left\{\mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2, \mathbf{J}^2, J_z\right\}$
   $$|lsjm\rangle$$
   donde $j \in \{|l-s|, |l-s|+1, \ldots, l+s-1, l+s\}$ y $m \in \{-j, -j+1, ..., j\}$. A esta descripción la llamaremos "con buen $\mathbf{J}$".

   La relación entre unos y otros viene dada por los coeficientes de CG

   $$|lsjm\rangle = \sum_{m_l=-l}^{l} \sum_{m_s=-s}^{s} \langle lm_l sm_s | jm\rangle \, |lm_l sm_s\rangle$$

   Los estados de ambas bases satisfacen las propiedades que ya vimos en el capítulo anterior, entre otras tenemos:

   a) $\mathbf{J}_z |lsjm\rangle = \hbar m |lsjm\rangle$. La demostración de esta propiedad es bastante sencilla

   b) $\mathbf{J}^2 |lsjm\rangle = \hbar^2 j (j+1) |lsjm\rangle$

   c) $\mathbf{L}^2 |lsjm\rangle = \hbar^2 l (l+1) |lsjm\rangle, \mathbf{S}^2 |lsjm\rangle = \hbar^2 s(s+1) |lsjm\rangle$

   d) $\langle l's'j'm'|lsjm\rangle = \delta_{ll'}\delta_{ss'}\delta_{jj'}\delta_{mm}$

8. PAULI postula que la energía de interacción de una partícula cargada con el campo magnético es:

   $$H = \frac{1}{2m}\left(\mathbf{p} - \frac{q}{c}\mathbf{A}\right)^2 + g_s \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}$$

   donde g_s es una nueva constante característica de cada partícula y se denomina *factor giromagnético*. Si $\mathbf{B} = B\mathbf{k}$ y seguimos los mismos pasos que en 2.1.1 el hamiltoniano de PAULI queda reducido a

   $$H = H_0 + \frac{\mu_B}{\hbar} B \left(L_{z+} g_s S_z\right)$$

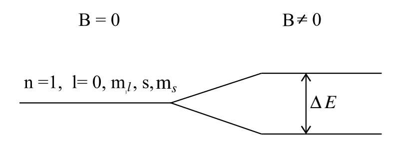


Figura 2.5.: $B = 0$ y $B \neq 0$ desde el punto de vista del cazador de fotones

2.2.2. Determinación de g_s y s

En esta sección determinaremos el valor de la constante g_s y del número cuántico s asociados al electrón. Para ello estudiaremos el efecto del campo magnético sobre el estado fundamental de un átomo hidrogenoide. Supondremos que además de los números cúanticos habituales n, l, m_l existen otros dos asociados al espín del electrón, es decir que el estado fundamental del átomo de hidrógeno es $|n = 1, l = 0, m_l = 0; s, m_s\rangle$. Apliquemos el hamiltoniano anterior sobre dicho estado

$$\mathrm{H}\,|100\rangle\,|sm_s\rangle = \left(\mathrm{H}_0 + \frac{\mu_B}{\hbar}B\left(\mathbf{L}_z + g_s\mathbf{S}_z\right)\right)|100\rangle\,|sm_s\rangle$$

Es conveniente recordar que H_0 , al igual que $\mathbf{L}_z$ solo actúan sobre la parte orbital (puesto que solo dependen de $\mathbf{r}$ y sus derivadas). Tenemos

$$\mathrm{H}_0\,|100\rangle = -Z^2E_I\,|100\rangle$$

y además

$$\frac{\mu_B}{\hbar}B\mathrm{L}_z\,|100\rangle = Bm_l\,|100\rangle = 0$$

porque el estado que estamos considerando posee $m_l = 0$. Sin embargo

$$\begin{aligned} g_s\frac{\mu_B}{\hbar}B\mathbf{S}_z\,|100\rangle\,|sm_s\rangle &= g_s\frac{\mu_B}{\hbar}B\,|100\rangle\,\mathbf{S}_z\,|sm_s\rangle \\ &= g_s\frac{\mu_B}{\hbar}B\,|100\rangle\,\hbar m_s\,|sm_s\rangle \\ &= g_s\mu_B Bm_s\,|100\rangle\,|sm_s\rangle \end{aligned}$$

y, finalmente

$$\mathrm{H}\,|100sm_s\rangle = \left(-Z^2E_I + 0 + g_s\mu_B Bm_s\right)|100sm_s\rangle$$

con lo que llegamos al resultado de que la energía de un átomo en el estado fundamental $|100sm_s\rangle$, y sumergido en un campo magnético homogéneo y estacionario es

$$E_{100sm_s} = -Z^2E_I + g_s\mu_B Bm_s$$

con $m_s \in \{-s, -s+1, \ldots, s\}$.

Experimentalmente se observa que al introducir el átomo en el campo externo, el nivel de energía fundamental se desdobla en dos subniveles con una diferencia de energía dada por $\Delta E = 2.003192\mu_B B$. Para reproducir este resultado es necesario que m_s solamente

pueda tomar dos valores distintos. Dado que $m_s \in \{-s, -s+1, \ldots, s\}$, llegamos a la conclusión de que $s = \frac{1}{2}$. Así los posibles valores de m_s son $-\frac{1}{2}$ y $\frac{1}{2}$. Calculando las energías para los dos valores de m_s, tenemos

$$\begin{aligned} E &= -Z^2 E_I + \frac{g_s}{2}\mu_B B \\ E' &= -Z^2 E_I - \frac{g_s}{2}\mu_B B \end{aligned}$$

con lo cual $\Delta E = E - E' = g_s \mu_B B$. Si comparamos esta expresión con el resultado experimental se obtiene evidentemente que $g_s = 2.003192$. El cálculo del factor giromagnético puede repetirse utilizando estados excitados y aunque en estos casos el desdoblamiento energético da lugar a un espectro más complicado, también se obtiene el mismo valor de g_s. En la práctica utilizaremos como valor del factor giromagnético, $g_s = 2$.

Con todas estas consideraciones, la fuerza que actúa sobre un átomo hidrogenoide en su estado fundamental ($l = 0$) cuando penetra en el imán de un exSG, es de la forma

$$F_z = -g_s \mu_B \frac{\partial B}{\partial z} m_s$$

Dependiendo de que $m_s = \frac{1}{2}$ o $m_s = -\frac{1}{2}$ se obtienen dos valores de la fuerza que son iguales en módulo pero con signos opuestos. Estas dos fuerzas producen un desdoblamiente del haz de átomos en dos subhaces. Si el experimental mide la distancia (D) entre los impactos de los dos subhaces en la placa fotográfica, puedrá determinar la constante giromagnética que fija la intensidad de la fuerza. Nuevamente los resultados son compatibles con $g_s = 2$.

Es conveniente cerrar esta sección recordando que los factores giromagnéticos son constantes características de cada partícula. Así mientras para el electrón es esencialmente $g_s^e = 2$, el protón posee un factor giromagnético $g_s^\pi = 5.58$ o y el neutrón $g_s^\nu = -3.81$.

2.2.3. La base $\{E, \mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2, \mathbf{J}^2, J_z\}$

Construyamos ahora una base ortonormal cuyos elementos sean simultáneamente autoestados del hamiltoniano H_0 de $\mathbf{J}^2$ y de $\mathbf{J}_{z.}$. La razón para introducir esta nueva base no es gratuita sino que, como veremos más adelante, resulta la más adecuada para calcular los efectos relativistas asociados a la interacción espín-órbita (sección 2.3.2). Tal base se puede obtener utilizando los antiguos estados propios $\left|nlm_l, \frac{1}{2}m_s\right\rangle$ y los coeficientes CG.

$$\left|nl\frac{1}{2}jm\right\rangle = \sum_{m_l=-l}^{l} \sum_{m_s=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \left\langle lm_l\frac{1}{2}m_s|jm\right\rangle \left|nlm_l, \frac{1}{2}m_s\right\rangle$$

$\|nlm_l, sm_s\rangle$ (deg)	$\|nlsjm\rangle$ (deg)	Notación
$\|100, \frac{1}{2}, \{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\}\rangle$ (2)	$\|10\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\}\rangle$ (2)	$1s_{\frac{1}{2}}$
$\|200, \frac{1}{2}, \{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\}\rangle$ (2)	$\|20\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\}\rangle$ (2)	$2s_{\frac{1}{2}}$
$\|21, \{1, 0, -1\}, \frac{1}{2}, \{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\}\rangle$(6)	$\|21\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\}\rangle$ (2)	$2p_{\frac{1}{2}}$
	$\|21\frac{1}{2}\frac{3}{2}, \{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}\}\rangle$ (4)	$2p_{\frac{3}{2}}$

Cuadro 2.2.: Comparación entre los estados habituales y los de buen **J**.

Verifiquemos que estos estados son efectivamente estados propios de H_0

$$\begin{aligned} \mathrm{H}_0 \left| nl\frac{1}{2}jm \right\rangle &= \mathrm{H}_0 \sum_{m_l=-l}^{l} \sum_{m_s=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \left\langle lm_l\frac{1}{2}m_s|jm \right\rangle \left| nlm_l, \frac{1}{2}m_s \right\rangle \\ &= \sum_{m_l=-l}^{l} \sum_{m_s=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \left\langle lm_l\frac{1}{2}m_s|jm \right\rangle \mathrm{H}_0 \left| nlm_l, \frac{1}{2}m_s \right\rangle \end{aligned}$$

y dado que

$$\mathrm{H}_0 \left| nlm_l \right\rangle = -\frac{Z^2 E_I}{n^2} \left| nlm_l \right\rangle$$

Se cumple

$$\mathrm{H}_0 \left| nl\frac{1}{2}jm \right\rangle = -\frac{Z^2 E_I}{n^2} \left| nl\frac{1}{2}jm \right\rangle$$

con lo cual hemos construído una base de estados propios de H_o que tienen “**J**”.

Números cuánticos en ambas bases: algunos ejemplos

Vamos a introducir una pequeña variación sobre la notación espectroscópica; añadiremos un subíndice j a las etiquetas que representan los distintos valores de l, $\{s, p, d, \ldots\}$, lo que hará que encontremos etiquetas de la forma $p_{\frac{1}{2}}$ o $p_{\frac{3}{2}}$, por ejemplo. En general, $j = l \pm \frac{1}{2}$ por lo que a cada etiqueta x le corresponderán dos nuevas etiquetas $x_{l+1/2}$ y $x_{l-1/2}$. En la tabla 2.2 se muestran algunos ejemplos

2.3. Estructura fina

El modelo introducido en FCI para describir átomos hidrogenoides conllevaba una serie de suposiciones básicas, a saber:

1. el electrón y el núcleo son partículas puntuales y sin espín

	l=0	l=1	l=2	l=3
n = 4	4S	4P	4D	4F
n = 3	3S	3P	3D	
n = 2	2S	2P		
n = 1	1S			

	l=0	l=1	l=2	l=3
n = 4	$4S_{1/2}$	$4P_{1/2}$ $4P_{3/2}$	$3D_{3/2}$ $3D_{5/2}$	$4F_{5/2}$ $4F_{7/2}$
n = 3	$3S_{1/2}$	$3P_{1/2}$ $3P_{3/2}$	$3D_{3/2}$ $3D_{5/2}$	
n = 2	$2S_{1/2}$	$2P_{1/2}$ $2P_{3/2}$		
n = 1	$1S_{1/2}$			

Figura 2.6.: Comparación entre los niveles de energía habituales y los niveles de energía con **J** bien definido.

2. se mueven con velocidades despreciables frente a la de la luz c, de manera que podemos emplear la ecS
3. la interacción entre sus constituyentes viene dada por el potencial de COULOMB.

Sin embargo, el electrón es una partícula con espín $s = 1/2$, y su velocidad relativa al núcleo es pequeña pero no despreciable frente a c. Comprobemos hasta qué punto la suposición de velocidades pequeñas es adecuada para el estado fundamental[5]. Sabemos que la energía cinética del electrón en el estado fundamental vale

$$\begin{aligned} \langle \mathrm{T} \rangle_{n=1} &= Z^2 E_I \\ &= \frac{1}{2} mc^2 (Z\alpha)^2 \end{aligned}$$

Usando este resultado podemos estimar la velocidad como sigue

$$\begin{aligned} \left\langle \mathbf{p}^2 \right\rangle &= m^2 c^2 (Z\alpha)^2 \\ \langle |\mathbf{p}| \rangle &\approx \sqrt{\langle \mathbf{p}^2 \rangle} = mc(Z\alpha) \end{aligned}$$

y asi,

$$|\mathbf{v}| \approx Z\alpha c \approx \left(10^{-2} Z\right) \times c$$

La velocidad es del orden de Z centésimos de la velocidad de la luz. Es decir, pequeña pero no despreciable, y lo que es más importante su valor crece con el número atómico. Por ello esperamos que los efectos relativistas sean más importantes en átomos pesados.

Para hacer un estudio del hidrógeno en un marco puramente relativista tendríamos que utilizar la ecuación de DIRAC, que describe la evolución de partículas relativistas con espín $\frac{1}{2}$. Se conocen de forma analítica sus soluciones para una partícula en el seno del potencial coulombiano. Sin embargo, nosotros no seguiremos esta vía, sino que añadiremos términos correctores al potencial de COULOMB para tener en cuenta los efectos relativistas, siempre manteniendo la ecuación de SCHRÖDINGER para la función de onda. Los efectos observados en los espectros atómicos relacionados con estos nuevos términos se denominan *estructura fina* del átomo. Los pasos que tenemos que dar para resolver el problema son los siguientes:

1. Escribir la ecuación de DIRAC (ecD) para $\pi - e$ en interacción culombiana.
2. Desarrollar la ecD en serie de potencias hasta orden

   $$\left(\frac{p}{mc}\right)^2 \text{ ó } \left(\frac{v}{c}\right)^2$$

   para llegar a una ecS con un potencial modificado

   $$\begin{aligned} \left(\mathrm{T} + \mathrm{V}^c + \mathrm{V}^T + \mathrm{V}^{s-o} + \mathrm{V}^D\right) \psi &= E\psi \\ \left(\mathrm{H}_0 + \mathrm{V}^T + \mathrm{V}^{s-o} + \mathrm{V}^D\right) \psi &= E\psi \end{aligned}$$

[5]Para ello utilizaremos la aproximación no relativista. Si obtuviesemos una velocidad característica del electrón comparable a c, tendríamos una indicación de que la aproximación no relativista es incorrecta.

donde H_0 es el hamiltoniano no relativista asociado al potencial de COULOMB y cumple que $H_0 |\psi\rangle = E_n^0 |\psi\rangle$ con $E_n^0 = -\frac{Z^2 E_I}{n^2}$. Los términos adicionales son la corrección a la energía cinética V^T, el potencial espín-órbita V^{s-o} y el potencial de DARWIN V^D.

3. Obtener valores aproximados de la energía y expresiones aproximadas de las funciones de onda mediante teoría de perturbaciones.

En este curso nos limitaremos a enumerar los nuevos "pedazos" del potencial y a calcular, de forma aproximada, las modificaciones que inducen en las autoenergías del átomo. En la siguiente sección daremos las expresiones concretas de los nuevos potenciales, interpretaremos el significado físico de los mismos y calcularemos mediante teoría de perturbaciones a primer orden las correcciones a la energía.

2.3.1. Corrección relativista a la energía cinética: V^T

El origen del potencial corrector de la energía cinética,

$$V^T = -\frac{1}{8}\frac{\mathbf{p}^4}{m_e^3 c^2}$$

es el siguiente. La energía cinética relativista es

$$\begin{aligned} T &= T_e + T_n \\ &= \sqrt{(\mathbf{p}_e c)^2 + (m_e c^2)^2} - m_e c^2 + \sqrt{(\mathbf{p}_n c)^2 + (m_n c^2)^2} - m_n c^2 \end{aligned}$$

y dado que la velocidad orbital del electrón es del orden de $Z\alpha c$, y la del núcleo mucho menor, se cumple que $p^2 \ll m^2 c^4$, y por tanto podemos desarrollar las raíces en serie de potencias

$$T = \frac{\mathbf{p}_e^2}{2m_e} + \frac{\mathbf{p}_n^2}{2m_n} - \frac{1}{8c^2}\left(\frac{\mathbf{p}_e^4}{m_e^3} + \frac{\mathbf{p}_n^4}{m_n^3}\right) + \dots$$

En el sr del CM la suma de los momentos de las partículas es cero

$$\mathbf{P} = \mathbf{p_e} + \mathbf{p}_n = 0$$

y el momento de la coordenada relativa es

$$\mathbf{p} = \frac{m_n}{M}\mathbf{p_e} - \frac{m_e}{M}\mathbf{p}_n = \mathbf{p_e}$$

En consecuencia

$$\begin{aligned} T &= \frac{\mathbf{p}^2}{2}\left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_n}\right) - \frac{\mathbf{p}^4}{8c^2}\left(\left(\frac{1}{m_e}\right)^3 + \left(\frac{1}{m_n}\right)^3\right) + \dots \\ &\simeq \frac{\mathbf{p}^2}{2}\left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_n}\right) - \frac{\mathbf{p}^4}{8c^2}\frac{1}{m_e^3} \\ &= \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{1}{8}\frac{\mathbf{p}^4}{m_e^3 c^2} \end{aligned}$$

donde sí hemos retenido la masa del protón en el primer sumando (lo que hace aparecer la masa reducida en el denominador), puesto que el error cometido en caso contrario supera a la propia corrección relativista de la energía cinética. En efecto, la razón entre energías de ionización utilizando uno u otro valor de la masa es

$$\frac{E_I\,(m)}{E_I\,(m_e)} = \frac{\frac{1}{2}\frac{me^4}{\hbar^2}}{\frac{1}{2}\frac{m_e e^4}{\hbar^2}} = \frac{m}{m_e} = \frac{1}{m_e}\frac{m_e m_n}{m_e + m_n} = \frac{1}{1+\frac{m_e}{m_n}}$$

y teniendo en cuenta que $m_n = O\,(Zm_\pi) = O\left(2.0\,10^3 Zm_e\right)$, concluimos que

$$\frac{E_I\,(m)}{E_I\,(m_e)} \simeq 1 - \frac{m_e}{Zm_\pi} = 1 - 5\times 10^{-4}Z^{-1}$$

La contribución del término relativista se puede estimar como

$$\begin{aligned}
\left|\frac{\langle \mathrm{V}^T\rangle}{\langle \mathrm{H}_0\rangle}\right| &= \frac{1}{8}\frac{\left\langle \frac{\mathbf{p}^4}{m_e^3c^2}\right\rangle}{\frac{1}{2}mc^2(Z\alpha)^2} \\
&\approx (Z\alpha)^2\left(\frac{m}{m_e}\right)^3 \\
&\simeq (Z\alpha)^2
\end{aligned}$$

de modo que numéricamente

$$\left|\frac{\langle \mathrm{V}^T\rangle}{\langle \mathrm{H}_0\rangle}\right| \approx 0.5\times 10^{-4}Z^2$$

Así, la utilización de la masa del electrón (en vez de la masa reducida) puede introducir un error en E_I similar a la contribución de V^T. Es importante ver cómo cambia el orden de magnitud de las dos contribuciones según varía Z. Para $Z = 1$ el efecto asociado a que el núcleo no es infinitamente pesado es 10 veces superior a la corrección relativista de la energía cinética. Para $Z = 2$ (He) ambos efectos ya son comparables, y a medida que Z crece los efectos relativistas se hacen más importantes mientras que el efecto de la masa reducida se diluye (por lo que en átomos pesados se puede utilizar directamente m_e). El cálculo en teoría de perturbaciones de las correcciones inducidas por V^Tse deja para los problemas.

2.3.2. Interacción espín-órbita: V^{s-o}

El potencial espín-órbita viene dado por

$$V^{s-o} = \frac{1}{2}\frac{Ze^2}{m_e^2c^2}\frac{1}{r^3}\mathbf{L}\cdot\mathbf{S} \tag{2.1}$$

expresión que podemos reescribir como

$$V^{s-o} = 2\frac{\mu_B}{\hbar}\left(\frac{1}{2}\frac{Ze}{m_e c}\frac{1}{r^3}\mathbf{L}\right)\cdot\mathbf{S}$$

la cual recuerda enormemente al segundo término en el hamiltoniano de PAULI, es decir

$$2\frac{\mu_B}{\hbar}\mathbf{B}\cdot\mathbf{S}$$

Para ello tendríamos que interpretar el factor entre paréntesis, que depende del momento orbital, como un campo magnético. Puesto que no hemos aplicado campo externo alguno tiene que ser un campo magnético interno, pero la pregunta es cúal es su origen. En el sr donde el protón está (esencialmente) en reposo admitimos que ambas partículas interaccionan solo mediante un campo eléctrostático $\mathbf{E}$. Ahora bien, si pasamos al sr *propio* del electrón, el campo electromagnético consta de una componente electrica $\mathbf{E}'$ y otra magnética $\mathbf{B}'$. La relación que existe entre el campo magnético que aparece en el sistema de referencia en que el electrón está en reposo y el campo eléctrico coulombiano en el sistema original viene dada por las transformaciones de LORENTZ para el campo electromagnético. Se cumple que

$$\mathbf{B}' = -\frac{\mathbf{v}\wedge\mathbf{E}}{c}$$

y por tanto

$$\mathbf{B}' = -\frac{1}{m_e c}\mathbf{p}\wedge\mathbf{E} = \frac{1}{m_e c}\mathbf{p}\wedge\nabla\phi$$

donde $\phi = Ze/r$ es el potencial coulombiano generado por el protón en reposo en la posición del electrón. Teniendo en cuenta que

$$\nabla\phi = \frac{1}{r}\left(\frac{d\phi}{dr}\right)\mathbf{r} = -\frac{Ze}{r^3}\mathbf{r}$$

llegamos a la siguiente fórmula para el campo magnético $\mathbf{B}'$

$$\mathbf{B}' = -\frac{Ze}{m_e c}\frac{1}{r^3}\mathbf{p}\wedge\mathbf{r} = \frac{Ze}{m_e c}\frac{1}{r^3}\mathbf{L}$$

La expresión que hemos obtenido para el campo magnético en el sr propio del electrón coincide, a falta de un factor $1/2$ con la dada más arriba en la ecuación para V^{s-o}. La razón de esta discrepancia se encuentra en que no hemos hecho las cosas correctamente al considerar el sr del electrón como un sistema inercial. En realidad, el sr propio del e^- está acelerado y por lo tanto las transformaciones de LORENTZ no son adecuadas. Cuando se repiten los cálculos teniendo en cuenta este hecho se obtiene la expresión correcta.

Así el término V^{s-o} da cuenta de la interacción entre el espín del electrón y el campo magnético interno del átomo, originado por el movimiento del protón o núcleo alrededor del electrón. Sabiendo que $r = a_0/Z$ y que $a_0 = \dfrac{\hbar^2}{me^2}$ tenemos

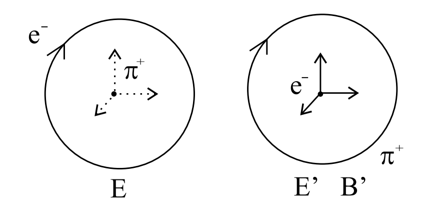


Figura 2.7.: a) Sistema de referencia propio del protón. b) Sistema de referencia propio del electrón, en el que éste aparece en reposo.

$$\begin{aligned}
\left|\left\langle \mathrm{V}^{s-o}\right\rangle\right| &\approx \frac{Ze^2}{2m_e^2c^2}\left(\frac{1}{\frac{a_0}{Z}}\right)^3\hbar^2 \\
&= \frac{Z^4e^8}{2\hbar^4c^2}\left(\frac{m}{m_e}\right)^2 m \\
&\simeq \frac{Z^4}{2}\left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)^4 mc^2 \\
&\simeq (Z\alpha)^2\frac{(Z\alpha)^2 mc^2}{2} \\
&= (Z\alpha)^2 Z^2 E_I
\end{aligned}$$

donde durante el cálculo he aproximado la fracción $m/m_e = 1$. Si consideramos que

$$2\frac{\mu_B}{\hbar}S \approx 10^{-8}eVG^{-1} = 10^{-4}eVTeslas^{-1} \tag{2.2}$$

es fácil darse cuenta que el campo magnético interno del átomo crece como $B_{int} \approx 10Z^4\,Teslas$. Es decir, los valores que puede alcanzar este campo magnético interno son extraordinariamente altos. La razón entre la corrección asociada a este término y la energía original del átomo es

$$\left|\frac{\left\langle \mathrm{V}^{s-o}\right\rangle}{\left\langle \mathrm{H}_0\right\rangle}\right| \approx (Z\alpha)^2 \approx 0.5\times 10^{-4}Z^2$$

Este resultado es simplemente una estimación relativamente grosera de la corrección asociada a la interacción espín–órbita. Ahora vamos a calcularla utilizando teoría de perturbaciones a primer orden

$$\Delta E^{s-o} = \left\langle \phi \left| \mathrm{V}^{s-o} \right| \phi \right\rangle$$

Las correcciones a la energía en primer orden de teoría de perturbaciones se obtienen como el valor esperado de la perturbación (V^{s-o} en este caso) en los estados del hamiltoniano no perturbado, H_0. Ahora bien, en este caso tenemos dos familias de estados propios asociados a éste último y es lícito preguntarse cuál de ellas es la más adecuada.

Recordemos que los estados propios del sistema deben venir etiquetados no sólo por la energía sino también por las constantes del movimiento, es decir, por los autovalores de aquellos operadores que conmutan con H. En nuestro caso el hamiltoniano puede escribirse de forma un poco esquemática como

$$\mathrm{H} = \mathrm{H}_0 + f(r)\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}$$

donde H_0 y $f(r)$ conmutan con todas las componentes de $\mathbf{L}$ y $\mathbf{S}$, y por tanto con $\left\{\mathbf{L}^2, \mathrm{L}_\mathbf{z}, \mathbf{S}^2, \mathrm{S}_\mathbf{z}\right\}$. No es muy difícil darse cuenta de que el producto $\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}$ no conmuta con ninguna componente de $\mathbf{L}$ y $\mathbf{S}$. Por el contrario sí que conmuta con sus longitudes al cuadrado, con $\mathbf{J}^2$ y con $\mathbf{J}_\mathbf{z}$. En efecto,

$$\begin{aligned}
\mathbf{J}^2 &= \mathbf{J}\cdot\mathbf{J} = (\mathbf{L}+\mathbf{S})(\mathbf{L}+\mathbf{S}) \\
&= \mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2 + \mathbf{L}\cdot\mathbf{S} + \mathbf{S}\cdot\mathbf{L} \\
&= \mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2 + 2\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}
\end{aligned}$$

con lo cual

$$\mathbf{L}\cdot\mathbf{S} = \frac{1}{2}\left(\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2\right)$$

En definitiva, el nuevo hamiltoniano conmuta con $\left\{\mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2, \mathbf{J}^2, \mathrm{J}_\mathbf{z}\right\}$. Por esta razón utilizaremos como funciones de orden cero aquellas que son autofunciones de estos operadores. Además la utilización de la base $\left|nl\frac{1}{2}jm\right\rangle$ facilita el cálculo de los elementos $\langle\phi\left|\mathrm{V}^{s-o}\right|\phi\rangle$.

$$\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}\left|nl\frac{1}{2}jm\right\rangle = \frac{1}{2}\left(\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2\right)\left|nl\frac{1}{2}jm\right\rangle$$

y teniendo en cuenta que $s = \frac{1}{2}$

$$\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}\left|nl\frac{1}{2}jm\right\rangle = \frac{\hbar^2}{2}\left(j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}\right)\left|nl\frac{1}{2}jm\right\rangle$$

Consideremos por separado esta expresión según sean los posibles valores de l y de j. Cuando $l = 0$, $j = \frac{1}{2}$

$$\begin{aligned}
\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}\left|nl\frac{1}{2}jm\right\rangle &= \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right) - 0 - \frac{3}{4}\right)\left|nl\frac{1}{2}jm\right\rangle \\
&= 0
\end{aligned}$$

Análogamente cuando $l \neq 0$ distinguimos los dos casos $j = l \pm \dfrac{1}{2}$. Respectivamente

$$\begin{aligned}
\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}\left|nl\frac{1}{2}jm\right\rangle &= \hbar^2\frac{l}{2}\left|nl\frac{1}{2}jm\right\rangle, \quad j = l + \frac{1}{2} \\
\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}\left|nl\frac{1}{2}jm\right\rangle &= -\hbar^2\frac{l+1}{2}\left|nl\frac{1}{2}jm\right\rangle, \quad j = l - \frac{1}{2}
\end{aligned}$$

Ahora ya estamos en disposición de calcular el elemento de matriz

$$\Delta E^{s-o} = \left\langle nl\frac{1}{2}jm \left| \mathrm{V}^{s-o} \right| nl\frac{1}{2}jm \right\rangle$$

que puede tomar tres valores:

$$\Delta E^{s-o} = \begin{cases} 0, & l=0,\ j=\frac{1}{2} \\ \dfrac{Ze^2}{2m_e^2c^2}\dfrac{\hbar^2 l}{2}\left\langle nl\frac{1}{2}jm\left|\dfrac{1}{\mathrm{r}^3}\right|nl\frac{1}{2}jm\right\rangle, & j=l+\frac{1}{2} \\ -\dfrac{Ze^2}{2m_e^2c^2}\hbar^2\dfrac{l+1}{2}\left\langle nl\frac{1}{2}jm\left|\dfrac{1}{\mathrm{r}^3}\right|nl\frac{1}{2}jm\right\rangle, & j=l-\frac{1}{2} \end{cases}$$

según sean los valores de l y j. El elemento de matriz del operador $1/\mathrm{r}^3$ puede calcularse a partir de las propiedades de los CG, las de ortonormalización de los estados y la forma de las funciones radiales.

$$\left\langle nl\frac{1}{2}jm\left|\frac{1}{\mathrm{r}^3}\right|nl\frac{1}{2}jm\right\rangle = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \frac{1}{n^3 l\,(l+1)\left(l+\dfrac{1}{2}\right)}$$

Utilizando estos resultados, las expresiones habituales para a_0, E_I y α, y tomamos $m = m_e$, tenemos

$$\Delta E^{s-o} = \begin{cases} 0, & & & l=0,\ j=\frac{1}{2} \\ \dfrac{1}{2}(Z\alpha)^2\dfrac{E_I}{n^3(l+1)\left(l+\frac{1}{2}\right)} & = & -\dfrac{(Z\alpha)^2}{2}\dfrac{1}{n(l+1)\left(l+\frac{1}{2}\right)}E_n^0, & j=l+\dfrac{1}{2} \\ -\dfrac{1}{2}(Z\alpha)^2\dfrac{E_I}{n^3 l\left(l+\frac{1}{2}\right)} & = & \dfrac{1}{2}(Z\alpha)^2\dfrac{1}{nl\left(l+\frac{1}{2}\right)}E_n^0, & j=l-\dfrac{1}{2} \end{cases}$$

2.3.3. Término de Darwin: V^D

Éste término del potencial se escribe como

$$V^D = \frac{\hbar^2}{8m_e^2c^2}\nabla^2 V^c$$

y no tiene análogo clásico por lo que es muy difícil de interpretar [6]. Utilizando que

[6] En la ecD la interacción entre el electrón y el campo culombiano del núcleo es local; el campo sólo interviene mediante su valor en el punto **r** donde se encuentra el electrón. Sin embargo, cuando desarrollamos la ecD en serie de potencias en v/c, parte del potencial que aparece en la ecuación para el espinor de dos componentes que caracteriza el estado del electrón, es no local.

$$
\begin{aligned}
\nabla^2 V^c &= \nabla^2 \left(-\frac{Ze^2}{r}\right) \\
&= -Ze^2 \nabla^2 \left(\frac{1}{r}\right) \\
&= -Ze^2 \left(-4\pi\delta\left(\mathbf{r}\right)\right) \\
&= 4\pi Ze^2 \delta\left(\mathbf{r}\right)
\end{aligned}
$$

se tiene

$$
V^D = \frac{\pi Z e^2 \hbar^2}{2 m_e^2 c^2} \delta\left(\mathbf{r}\right)
$$

Lo que nos interesa es el valor aproximado de ΔE^D, obtenido mediante teoría de perturbaciones estacionarias a primer orden. Para ello hay que calcular el siguiente elemento de matriz

$$
\begin{aligned}
\Delta E^D &= \left\langle nl\frac{1}{2}jm \left| \mathrm{V}^D \right| nl\frac{1}{2}jm \right\rangle \\
&= \frac{\pi Z e^2 \hbar^2}{2 m_e^2 c^2} \left\langle nl\frac{1}{2}jm \left| \delta\left(\mathrm{r}\right) \right| nl\frac{1}{2}jm \right\rangle \\
&= \frac{\pi Z e^2 \hbar^2}{2 m_e^2 c^2} \left|\phi_{n,0,0}\left(0\right)\right|^2 \delta_{l,0}
\end{aligned}
$$

La parte espacial de la función de onda del electrón es de la forma

$$
\phi_{nlm} = R_{nl}\left(r\right) Y_m^l\left(\Omega\right)
$$

esto es, producto de una parte radial y una parte angular. La parte radial se comporta como

$$
R_{nl} \longrightarrow r^l \;\; r \longrightarrow 0,
$$

y por tanto se anula siempre en $r = 0$, excepto si $l = 0$. Utilizando que $\phi_{n,0,0}(0) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{na_0}\right)^{3/2}$, obtenemos

$$
\Delta E^D = \frac{1}{2}\frac{Z^4 e^2 \hbar^2}{m_e^2 c^2 a_0^3 n^3}\delta_{l,0} = -\frac{\left(Z\alpha\right)^2}{n} E_n^0 \delta_{l,0}
$$

2.3.4. Correción total a la energía

La corrección total a la energía es

$$
\Delta E = \Delta E^T + \Delta E^{s-o} + \Delta E^D
$$

que queda reducida a dos sumandos distintos según sea el valor de l:

(http://fig.alqua.org)

Figura 2.8.: Espectro del H_1 teniendo en cuenta la estructura fina. v. Woodgate p. 64. También Alonso p. 147

1. si $l = 0$ (calcularemos explícitamente este caso en los problemas)
$$\Delta E = \Delta E^T + \Delta E^D$$

2. si $l \neq 0$
$$\Delta E = \Delta E^T + \Delta E^{s-o}$$

Sin embargo, la corrección final a la energía no depende del valor de l, a pesar de que las diferentes contribuciones dependían de dicho número cuántico. Un cálculo largo y sencillo conduce a

$$\begin{aligned}\Delta E_{nj} &= -\frac{(Z\alpha)^2}{n^2}\left(\frac{3}{4}-\frac{n}{j+\frac{1}{2}}\right)E_n^0 \\ &= \frac{mc^2\,(Z\alpha)^4}{2n^4}\left(\frac{3}{4}-\frac{n}{j+\frac{1}{2}}\right)\end{aligned}$$

con lo que finalmente los niveles de un átomo hidrogenóide son

$$E_{nj} = E_n^0\left(1-\frac{(Z\alpha)^2}{n^2}\left(\frac{3}{4}-\frac{n}{j+\frac{1}{2}}\right)\right)$$

Algunos hechos importantes cocernientes a la estructura fina son:

1. Las energías sólo dependen de n y de j. Por ejemplo, para $n = 2$ se tiene que los niveles de energía de $2s_{\frac{1}{2}}$ y $2p_{\frac{1}{2}}$ están degenerados (tienen distinto l pero el mismo j).
2. Las correcciones decrecen rápidamente como $\frac{1}{n^3}$.
3. En átomos hidrogenoides V^{s-o}, V^D y V^T son del mismo orden de magnitud. Sin embargo, en átomos multielectrónicos la interacción espín–órbita adquiere una mayor importancia relativa por lo que V^T y V^D se suelen despreciar.

Figura 2.9.: Espectro del H_1 incluyendo estructura fina y efecto Lamb. v. Woodgate p.70

4. El aspecto del espectro predicho para el H_1 cuando se introducen estas correcciones es el que se muestra en la figura 2.8. La separación de energía que producen estos términos es minúscula, pues es del orden de $0.1cm^{-1}$ y recordemos que $1eV \simeq 8066cm^{-1}$. Éste es el espectro que predice esencialmente la ecD, aunque el espectro experimental muestra algunas discrepancias (ver figura 2.9). Se observa una separación entre los niveles $2s_{\frac{1}{2}}$ y $2p_{\frac{1}{2}}$ del orden de $0.03cm^{-1}$, descubierta por LAMB y RETHERFORD en 1947. En $n = 3$ hay una separación más pequeña entre $3s_{\frac{1}{2}}$ y $3p_{\frac{1}{2}}$, y finalmente otra ya casi imperceptible entre $3p_{\frac{3}{2}}$ y $3d_{\frac{3}{2}}$. El efecto LAMB —así se llama— es explicado en el contexto de la teoría cuántica de campos, y decrece con n y con l.

5. Existen efectos aún más pequeños, términos adicionales que dan cuenta de la denominada *estructura hiperfina*[7] que en lugar de ser del orden de $(Z\alpha)^2 E_n^0 \simeq 10^{-4}eV$ son del orden de $\left(Z\alpha^2\right) \dfrac{m_e}{m_n} E_n^0 \simeq 10^{-8}eV$. Su origen se encuentra en el hecho de que el núcleo es extenso y tiene un momento angular intrínseco (un protón tiene un radio de unos $0.5fm$ y un espín $s_n = \frac{1}{2}$.

2.4. El átomo de Hidrógeno en un campo externo

En esta sección nos interesamos brevemente por la interacción del átomo de Hidrógeno (o con más generalidad de un átomo hidrogenoide) con un campo electromagnético externo.

2.4.1. El efecto Zeeman anómalo

Consideremos nuevamente el problema de un átomo hidrogenoide sumergido en un campo magnético externo estacionario y homogéneo. Admitiremos que el hamiltoniano que caracteriza al átomo aislado es

$$H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} + V^T + V^{s-o} + V^D,$$

Utilizando teoría de perturbaciones a primer orden hemos calculado los autoestados y autoenergías de este hamiltoniano en la sección anterior. Dado que en esta aproximación los autoestados no se modifican, seguiremos denotando a los autoestados de H_0 por $\left|nl\frac{1}{2}jm\right\rangle$. Al sumergir el átomo en un campo magnético según el eje z, $\mathbf{B} = B\mathbf{k}$, el hamiltoniano del sistema átomo + campo es

[7] las consecuencias derivadas de alguno de estos efectos se utilizan con éxito para determinar la concentración de Hidrógeno interestelar.

$$H = H_0 + \frac{\mu_B}{\hbar}(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \cdot \mathbf{B} = H_0 + \frac{\mu_B}{\hbar}(L_z + 2S_z) B = H_0 + W,$$

y la corrección a la energía en primer orden de teoría de perturbaciones es

$$\begin{aligned}
\Delta E &= \langle nljm | \mathrm{W} | nljm \rangle \\
&= \frac{\mu_B}{\hbar} B \langle nljm | \mathbf{L}_z + 2\mathbf{S}_z | nljm \rangle \\
&= \frac{\mu_B}{\hbar} B \langle nljm | \mathbf{J}_z + \mathbf{S}_z | nljm \rangle \\
&= \mu_B B m + \frac{\mu_B}{\hbar} B \langle nljm | \mathbf{S}_z | nljm \rangle
\end{aligned}$$

El cálculo del segundo elemento de matriz requiere la utilización de la fórmula de LANDÉ que relaciona los elementos de matriz de un operador vectorial (como $\mathbf{S}$) y los del momento angular total $\mathbf{J}$. Si $\mathbf{V}$ es un operador vectorial sus elementos de matriz verifican

$$\langle nljm | \mathbf{V}_\alpha | nljm \rangle = \frac{\langle nljm | \mathbf{V} \cdot \mathbf{J} | nljm \rangle}{\langle nljm | \mathbf{J}^2 | nljm \rangle} \langle nljm | \mathbf{J}_\alpha | nljm \rangle$$

En el caso que nos ocupa tenemos

$$\langle nljm | \mathbf{S}_z | nljm \rangle = \frac{\langle nljm | \mathbf{S} \cdot \mathbf{J} | nljm \rangle}{\hbar j(j+1)} m$$

con lo cual el problema se ha transformado en el de calcular los elementos del operador $\mathbf{S} \cdot \mathbf{J}$. Pero

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{J} = \mathbf{S} \cdot (\mathbf{L} + \mathbf{S}) = \mathbf{S}^2 + \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \mathbf{S}^2 + \frac{1}{2}\left(\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2\right) = \frac{1}{2}\left(\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2\right)$$

y por tanto

$$\langle nljm | \mathbf{S}_z | nljm \rangle = \frac{\hbar}{2} \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{j(j+1)} m$$

o

$$\langle nljm | \mathbf{S}_z | nljm \rangle = \begin{cases} \dfrac{\hbar m}{2l+1} & j = l + \dfrac{1}{2} \\ -\dfrac{\hbar m}{2l+1} & j = l - \dfrac{1}{2} \end{cases}$$

Así, las correcciones a la energía debidas a la inmersión en un campo magnético homogéneo y estacionario son

$$\Delta E = \mu_B B m \left(1 \pm \frac{1}{2l+1}\right) = g_L(l,j)\, \mu_B B, \;\; j = l \pm 1/2$$

(http://fig.alqua.org)

Figura 2.10.: Niveles considerando el efecto
ZEEMAN anómalo. v. [Gasiorowicz, p. 286].

donde g_L se denomina factor de LANDÉ. Este resultado es muy interesante porque nos indica que la separación entre dos estados con números cuánticos n, j, m y $n, j, m+1$ no es simplemente $\mu_B B$, sino

$$\Delta E_{m,m+1} = E_{njm+1} - E_{njm} = g_L\,(l,j)\,\mu_B B$$

A mode de ejemplo damos a continuación algunos de los valores del factor de LANDÉ y las correspondientes separaciones en energía

$$\begin{array}{llll} l=0 & j=\frac{1}{2} & g_L=2 & \Delta E_{m,m+1}=2\mu_B B \\ l=1 & j=\frac{1}{2} & g_L=\frac{2}{3} & \Delta E_{m,m+1}=\frac{2}{3}\mu_B B \\ l=1 & j=\frac{3}{2} & g_L=\frac{4}{3} & \Delta E_{m,m+1}=\frac{4}{3}\mu_B B \end{array}$$

2.4.2. Reglas de selección en transiciones electromagnéticas.

Resulta posible inducir cambios en el estado del sistema aplicando un campo electromagnético externo dependiente del tiempo. Si en el instante $t = 0$ en el que aplicamos el campo, el sistema se encuentra en uno de sus autoestados, que denotaré como $|i\rangle$, la probabilidad por unidad de tiempo de que el sistema sufra una transición al autoestado $|f\rangle$ es

$$\frac{dP_{i->f}}{dt} = \frac{8\pi^2 e^2}{\hbar^2} \left|\langle f\,|\mathbf{r}|\,i\rangle\right|^2$$

Para llegar a esta expresión hemos realizado algunas aproximaciones entre las cuales podemos citar dos:

- El campo aplicado es muy débil de manera que podemos aplicar teoría de perturbaciones (dependientes del tiempo o no estacionarias).
- Las longitudes de onda involucradas son muy grandes comparadas con el tamaño del sistema.

En ausencia de campo externo, el sistema también puede experimentar transiciones espontáneas en las que el estado inicial tiene mayor energía que el final. Este tipo de transiciones son debidas a las fluctuaciones del vacio del campo electromagnético y sólo pueden explicarse de forma natural dentro del marco de la teoría cuántica de campos. La probabilidad por unidad de tiempo asociada a este tipo de transiciones es

$$\frac{dP_{i->f}}{dt} = \frac{8\omega_{fi}^3 e^2}{\hbar c^3} \left| \langle f \left| \mathbf{r} \right| i \rangle \right|^2$$

donde $\omega_{fi} = \dfrac{E_i - E_f}{\hbar}$. En cualquiera de los dos casos la probabilidad de transición por unidad de tiempo es proporcional al módulo cuadrado del elemento de matriz del vector **r**. Si este elemento se anula la probabilidad de que ocurra la transición entre dichos estados es cero.

El cálculo explícito de estos elementos de matriz entre los estados $nljm$ del átomo de hidrógeno es bastante largo, pero se concluye que son necesariamente cero si no se cumplen simultáneamente las siguientes condiciones

$$l_f \in \{l_i \pm 1\}, \ \ j_f \in \{j_i, j_i \pm 1\}, \ \ m_f \in \{m_i, m_i \pm 1\}$$

Podemos convencernos de que las reglas que afectan a los números cuánticos j y m son verdad utilizando otra vez la fórmula de Landé.

$$\langle n_f l_f j_f m_f \left| \mathbf{r} \right| n_i l_i j_i m_i \rangle \propto \langle n_f l_f j_f m_f \left| \mathbf{J} \right| n_i l_i j_i m_i \rangle$$

Ahora bien las componentes del operador **J** solo pueden conectar estados que tengan el mismo número cúantico j ó $j \pm 1$ y donde los números cuánticos m asociados a los estados inicial y final sólo pueden diferir a lo sumo en una unidad. No obstante, hay que tener en cuenta que el el factor de proporcionalidad también podría ser cero, y es precisamente esto lo que justifica la regla que afecta al número cuántico l.

En definitiva, tenemos un conjunto de condiciones, llamadas *reglas de selección.* que deben satisfacer los numeros cuánticos de los estados involucrados en la transición. Cuando alguna de estas reglas no se cumple la probabilidad de ocurra la transición es cero. En otras palabras, estas reglas fijan las condiciones necesarias (pero no suficientes) para que la probabilidad de transición sea no nula.

2.5. Problemas y ejercicios

2.5.1. Enunciados

1. [A] Estudie el efecto que tiene la aplicación de un campo magnético estacionario y homogéneo $\mathbf{B} = B\mathbf{k}$ sobre las líneas de emisión asociadas a la transición $n = 2 \rightarrow n = 1$. Suponga que el electrón no posee espín.

2. [A] Considere los subniveles 4f y 3d del átomo de hidrógeno en presencia de un campo magnético estacionario y homogéneo. Demuestre que en la transición de una

subcapa a otra tan sólo se observan tres líneas espectrales. Si el campo aplicado es de 0.5 T, ¿podremos resolverlas en un espectrómetro con resolución $10^{-11}m$?

3. [A] Un haz bien colimado de átomos de hidrógeno emerge de un horno en cuyo interior los átomos se encuentran en equilibrio a la temperatura T. Ésta es lo suficientemente baja, de modo que todos se encuentran en el estado fundamental. El haz entra en un imán de longitud l que genera un campo $\mathbf{B} = B\mathbf{k}$ con gradiente $\partial_z B$ ortogonal al haz. Cuando sale del imán aún recorre una distancia horizontal l' hasta llegar a la placa fotográfica. Demuestre que la distancia entre marcas en la placa es
$$D = \frac{\mu_B}{2kT}\partial_z B(l^2 + 2ll')$$

4. [A] Se hace pasar un haz de átomos de hidrógeno, provenientes de un horno que trabaja a una temperatura $T = 400K$, por un gran imán de longitud $X = 1m$. El gradiente característico del imán es de 10 Tesla/m. Calcule la deflexión transversal de un átomo del haz justo en el momento en que abandona el imán.

5. [A] Determine el gradiente de campo del imán de un Stern--Gerlach de unos 50cm de longitud, que es capaz de producir 1mm de separación entre las dos componentes de una haz de hidrógeno proveniente de un horno a 960°C.

6. [A] Verifique la relación $\mathbf{A} = -\frac{1}{2}\mathbf{r} \wedge \mathbf{B}$ en el caso de un campo $\mathbf{B} = (0, 0, B)$.

7. [T*] Supongamos que una partícula de carga q y masa m se mueve en una órbita circular de radio r. Su desplazamiento sobre la órbita es equivalente a una corriente eléctrica. Determine la relación que existe entre el momento magnético asociado a dicha corriente y el momento angular de la partícula.

8. [T] Demuestre que los estados $|lsjm\rangle$ son autoestados de $\mathbf{L}^2$ y $\mathbf{S}^2$.

9. [T*] Demuestre que la corrección a la energía causada por V^T es, a primer orden de teoría de perturbaciones:
$$\Delta E^T = -\frac{(Z\alpha)^2}{n^2}E_n^0\left(\frac{3}{4} - \frac{n}{l + \frac{1}{2}}\right)$$

10. [T] Verifique para $l = 0$ que la suma de las tres correciones $\Delta E^T + \Delta E^{s-o} + \Delta E^D$ da lugar a la expresión dada en la teoría.

11. Estudie el efecto de los términos de estructura fina en la transición $n = 2 \to n = 1$.

12. [T*] Justifique que el hamiltoniano asociado a una partícula de masa m y carga q, en interacción con un campo electromagnético externo, viene dado por
$$H = \frac{1}{2m}\left(\mathbf{P} - \frac{q}{c}\mathbf{A}\right)^2 + q\phi$$

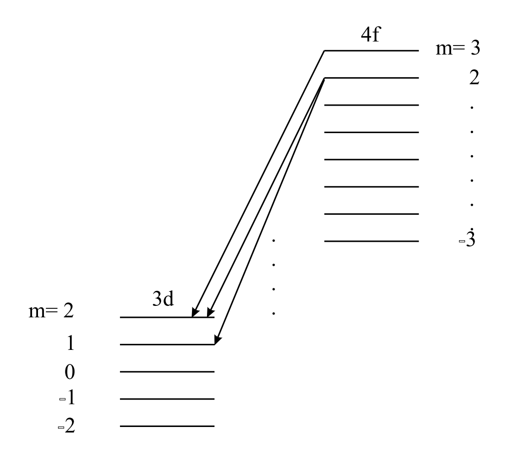


Figura 2.11.: Diagrama de niveles de 3d y 4f sin considerar el espín del electrón.

2.5.2. Algunas soluciones

Problema 2

Al aplicar el campo la situación será aproximadamente la que se muestra en la figura 2.11

Vemos en el diagrama cuales son las transiciones permitidas en virtud de las reglas de selección. Como mucho, de uno de los estados de $n = 4$ puede haber 3 transiciones a estados del nivel $n = 3$. En efecto, desde un estado puedo acceder

$$|43m\rangle \longrightarrow |32m + \Delta m\rangle$$

con $\Delta m = 0, \pm 1$. Como en presencia de un campo $\mathbf{B}$ los estados anteriores poseen energías diferentes los fotones emitidos están caracterizados por diferentes longitudes de onda. Las energías de los fotones emitidos son

$$\begin{aligned} \Delta E_{m,\Delta m} &= \left(-\frac{E_I}{4^2} + \mu_B B m\right) - \left(-\frac{E_I}{3^2} + \mu_B B\left(m + \Delta m\right)\right) \\ &= \frac{7}{144} E_I - \mu_B B \Delta m \end{aligned}$$

Las energías de los fotones son una constante más un término que depende de la diferencia del número m entre el estado inicial y el final. Puesto que Δm puede tomar a lo sumo, 3 valores, observaremos, a lo sumo, 3 fotones diferentes.

Como las energías dependen de Δm vamos a etiquetar las longitudes de onda de los fotones correspondientes como $\lambda_{\Delta m}$.

$$\lambda_{\Delta m} = \pi \frac{hc}{\Delta E_{\Delta m}} = 2\pi \frac{\hbar c}{\frac{7}{144} E_I - \mu_B B \Delta m}$$

el término en Δm en el denominador es muy pequeño así que está justificado hacer un

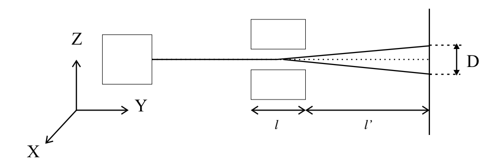


Figura 2.12.: Al eje a lo largo del cual se monta el experimento lo llamaremos y. El vertical es z y hacia fuera del papel viene x.

desarrollo en serie:

$$\lambda_{\Delta m} = \frac{2\pi\hbar}{\frac{7}{144}E_I} \frac{1}{1 - \frac{\mu_B Bm}{\frac{7E_I}{144}}} \approx \frac{288}{7}\frac{\hbar c}{E_I}\left(1 + \frac{144\mu_B B\Delta m}{7E_I}\right)$$

Calculamos la diferencia entre las longitudes de onda de un fotón y otro en valor absoluto (porque no sabemos cuál es mayor).

$$\begin{aligned} |\lambda_1 - \lambda_0| &= \frac{288\pi}{7}\frac{\hbar c}{E_I}\left(\frac{144\mu_B B}{7E_I}\right) \\ &= 2\pi\hbar c\left(\frac{144}{7E_I}\right)^2 \mu_B B \end{aligned}$$

haciendo números

$$|\lambda_1 - \lambda_0| = 0.82A > 0.1A$$

por lo tanto la diferencia entre las longitudes de onda de uno y otro es claramente detectable usando el espectrómetro a nuestra disposición.

Problema 3

Velocidad de salida de los átomos

$$\mathbf{v} = v_y \mathbf{j}$$

fuerza que actúa sobre ellos

$$F_z = -g_s \mu_B \partial_z B m_s$$

puede tomar dos valores, según sea $m_s = \pm\frac{1}{2}$. A esa fuerza pueden corresponder las aceleraciones

$$a_z = \frac{F_z}{M} = \frac{F_z}{m_\pi + m_e} = \pm\frac{\mu_B}{2M}\partial_z B$$

el desplazamiento respecto a la horizontal, a la salida del imán, es

$$d_\pm = \frac{1}{2}a_z t^2 = \pm\frac{\mu_B \partial_z B}{4M}t^2$$

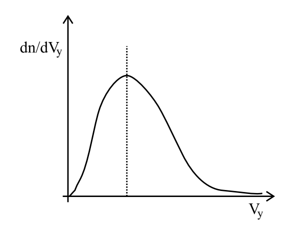


Figura 2.13.: $\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}v_y}\,[v_y]$

el tiempo de vuelo dentro del imán es $t = \dfrac{l}{v_y}$

$$d_\pm = \pm \frac{\mu_B \partial_z B}{4M} \frac{l^2}{v_y^2}$$

fuera del imán el movimiento será rectilíneo, con $v_z = a_z t = \dfrac{\mu_B \partial_z B}{M} \dfrac{l}{v_y}$. La separación vertical del punto de salida del imán, en el punto de impacto, será

$$d'_\pm = v_z t' = \frac{\mu_B \partial_z B}{M} \frac{ll'}{v_y^2}$$

finalmente, $D_+ = d_+ + d'_+$ y $D_- = d_- + d'_-$ y $D = D_+ - D_-$.

Lo que distingue este problema de uno de primer curso es que

1. Hay que saber la expresión para la fuerza cuantizada
2. Para estimar la v_y hay que conocer la distribución de velocidades de MB.

   La velocidad más probable (mp) dentro del horno es

   $$v_y|_{mp} = \sqrt{\frac{2kT}{M}}$$

   de ahí que

   $$D = \frac{\mu_B \partial_z B}{2kT}\left(l^2 + 2ll'\right)$$

   corresponda a la mancha más intensa, aunque es verdad que estará rodeada de manchas que se deben a la dispersión de velocidades de los átomos en el horno. Sabemos que en el experimento de verdad hay una extensión según el eje x de la mancha, debido al pequeño $\partial_x B$ que es inevitable.

Problema 4

Utilizamos la expresión obtenida en el problema anterior

$$\begin{aligned} \partial_z B &= 10\frac{T}{m} \\ kT &= 3.452 \times 10^{-2} eV \\ D &= 0.84 cm \end{aligned}$$

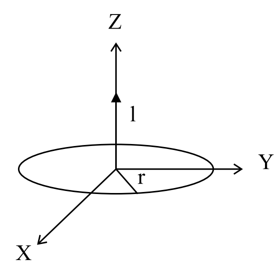


Figura 2.14.: La espira está en el plano xy; el momento de la cantidad de movimiento y el momento magnético son colineales con el vector $\mathbf{k}$.

El exSG cabe en una mesa de escritorio, puesto que con una longitud de $1m$ la separación entre impactos es ya apreciable.

Problema 5

$$\begin{aligned} D &= \frac{\mu_B}{2kT}\partial_z B l^2 \\ \partial_z B &= \frac{2kTD}{\mu_B l^2} \\ &\simeq 1463\frac{G}{cm} \end{aligned}$$

Problema 7

Sea la situación que se muestra en la figura 2.14.
El momento magnético asociado a la espira es

$$\mathbf{M} = \frac{iS}{c}\mathbf{k}$$

donde i es la intensidad de corriente y S es el área de la superficie encerrada por la espira

$$\begin{aligned} i &= q\frac{v}{2\pi r} \\ S &= \pi r^2 \end{aligned}$$

de donde $\mathbf{M} = \frac{q}{2c} rv\mathbf{k}$. Por otro lado, $\mathbf{r} \wedge m\mathbf{v} = mrv\mathbf{k}$ con lo que se llega al resultado que se buscaba:

$$\mathbf{M} = \frac{q}{2mc}\mathbf{l}$$

Este resultado es completamente general (es decir, vale en la Física Cuántica). El momento magnético de una partícula sin espín es directamente proporcional al momento de la cantidad de movimiento. En los casos simples en los que el momento lineal coincide

con la cantidad de movimiento (ausencia de campo externo), el momento magnético es proporcional al momento angular. Si

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v}$$

entonces $\mathbf{L} = \mathbf{r} \wedge m\mathbf{v} = \mathbf{r} \wedge \mathbf{p}$ y $\mathbf{M} = \frac{q}{2mc}\mathbf{L}$. Pero si sumergimos la partícula en un campo externo, entonces

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v} + \frac{q}{c}\mathbf{A}$$

y en particular para un cem estacionario y razonablemente homogéneo

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v} - \frac{q}{2c}\mathbf{r} \wedge \mathbf{B}$$

y entonces $\mathbf{L} = \mathbf{r} \wedge \mathbf{P} = \mathbf{r} \wedge m\mathbf{v} - \frac{q}{2c}\mathbf{r} \wedge (\mathbf{r} \wedge \mathbf{B})$. El momento de la cantidad de movimiento (a no confundir con el momento lineal) es

$$\mathbf{r} \wedge m\mathbf{v} = \mathbf{L} + \frac{q}{2c}\mathbf{r} \wedge (\mathbf{r} \wedge \mathbf{B})$$

de donde se extrae la siguiente expresión para el momento magnético en presencia de un cem externo (estacionario y homogéneo)

$$\begin{aligned} \mathbf{M} &= \frac{q}{2mc}\mathbf{r} \wedge m\mathbf{v} \\ &= \frac{q}{2mc}\left(\mathbf{L} + \frac{q}{2c}\mathbf{r} \wedge (\mathbf{r} \wedge \mathbf{B})\right) \\ &= \frac{q}{2mc}\mathbf{L} + \frac{q^2}{4mc^2}\mathbf{r} \wedge (\mathbf{r} \wedge \mathbf{B}) \\ &= \frac{q}{2mc}\mathbf{L} + \frac{q^2}{4mc^2}\left((\mathbf{r} \cdot \mathbf{B})\,\mathbf{r} - r^2\mathbf{B}\right) \end{aligned}$$

el segundo término es muy pequeño, pero no conviene perder de vista la diferencia entre $\mathbf{l}$ y $\mathbf{L}$ y que $\mathbf{M}$ es proporcional a la primera de estas cantidades.

La energía de interacción entre el campo externo y el momento $\mathbf{M}$ se escribe como la integral curvilínea

$$W = -\int_{\mathbf{0}}^{\mathbf{B}} \mathbf{M}\left(\mathbf{B}'\right) \cdot \mathbf{dB}' = -\frac{q}{2mc}\mathbf{B} \cdot \mathbf{L} - \frac{q^2}{8mc^2}\left((\mathbf{r} \cdot \mathbf{B})^2 - \mathbf{r}^2\mathbf{B}^2\right)$$

Problema 9

Reexpresamos el potencial:

$$V^T = -\frac{1}{8}\frac{\mathbf{P}^4}{m_e^3c^2} = -\frac{1}{2}\left(\frac{m}{m_e}\right)^2 \frac{1}{m_e c^2}\left(\frac{\mathbf{P}^2}{2m}\right)^2$$

El hamiltoniano no perturbado es

$$H_0 = T + V^c = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V^c \rightarrow \frac{\mathbf{P}^2}{2m} = (H_0 - V^c) \rightarrow \left(\frac{\mathbf{P}^2}{2m}\right)^2 = (H_0 - V^c)^2$$

entonces, y adoptando la notación $\left|nl\frac{1}{2}jm\right\rangle = |\xi\rangle$ para aligerar las expresiones:

$$\begin{aligned}\Delta E^T &= \left\langle \xi \left| \mathrm{V}^T \right| \xi \right\rangle \\ &= -\frac{1}{2}\left(\frac{m}{m_e}\right)^2 \frac{1}{m_e c^2} \left\langle \xi \left| (\mathrm{H}_0 - \mathrm{V}^c)^2 \right| \xi \right\rangle \\ &= -\frac{1}{2}\left(\frac{m}{m_e}\right)^2 \frac{1}{m_e c^2} \left\langle \xi \left| \mathrm{H}_0^2 + (\mathrm{V}^c)^2 - \mathrm{H}_0 \mathrm{V}^c - \mathrm{V}^c \mathrm{H}_0 \right| \xi \right\rangle\end{aligned}$$

como $\langle \xi | \mathrm{H}_0 \mathrm{V}^c | \xi \rangle = E_n^0 \langle \xi | \mathrm{V}^c | \xi \rangle$ se tiene

$$\begin{aligned}\Delta E_T &= -\frac{1}{2}\left(\frac{m}{m_e}\right)^2 \frac{1}{m_e c^2} \left\langle \xi \left| \left(E_n^0\right)^2 + (\mathrm{V}^c)^2 - 2\mathrm{V}^c E_n^0 \right| \xi \right\rangle \\ &= -\frac{1}{2}\left(\frac{m}{m_e}\right)^2 \frac{1}{m_e c^2} \left(\left(E_n^0\right)^2 - 2E_n^0 \langle \xi | \mathrm{V}^c | \xi \rangle + \left\langle \xi \left| (\mathrm{V}^c)^2 \right| \xi \right\rangle\right)\end{aligned}$$

que depende de dos elementos de matriz que calculamos a continuación:

$$\begin{aligned}\langle \xi | \mathrm{V}^c | \xi \rangle &= -Ze^2 \left\langle \xi \left| \frac{1}{\mathrm{r}} \right| \xi \right\rangle \\ &= -Ze^2 \int dr\, r^2 R_{nl}^2(r) \frac{1}{r} \\ &= -\frac{Z^2 e^2}{n^2 a_0} \\ \left\langle \xi \left| (\mathrm{V}^c)^2 \right| \xi \right\rangle &= \left(Ze^2\right)^2 \int dr\, r^2 R_{nl}^2(r) \frac{1}{r^2} \\ &= \frac{(Ze)^4}{n^3 \left(l + \frac{1}{2}\right) a_0^2}\end{aligned}$$

teniendo en cuenta que

$$\frac{(Ze)^2}{a_0} = \frac{(Ze)^2}{\frac{\hbar^2}{m_e^2}} = (Z\alpha)^2 m_e c^2 = 2E_I = -2n^2 E_n^0$$

y como $E_n^0 = -\frac{Z^2 E_I}{n^2} = -\frac{(Z\alpha)^2 m_w c^2}{2n}$ reescribimos los productos escalares:

$$\begin{aligned}\langle \xi | \mathrm{V}^c | \xi \rangle &= 2E_n^0 \\ \left\langle \xi \left| (\mathrm{V}^c)^2 \right| \xi \right\rangle &= \frac{4n \left(E_n^0\right)^2}{\left(l + \frac{1}{2}\right)}\end{aligned}$$

y, por fin

$$\begin{aligned}
\Delta E^T &= -\frac{1}{2}\left(\frac{m}{m_e}\right)^2 \frac{1}{m_e c^2}\left(\left(E_n^0\right)^2 - 4\left(E_n^0\right)^2 + \frac{4n\left(E_n^0\right)^2}{l+\frac{1}{2}}\right) \\
&= -\frac{1}{2}\left(\frac{m}{m_e}\right)^2 \frac{1}{m_e c^2} E_n^0 \left(-3 + \frac{4n}{l+\frac{1}{2}}\right) E_n^0 \\
&= -\frac{1}{2}\left(\frac{m}{m_e}\right)^2 \frac{1}{m_e c^2}\left(-\frac{(Z\alpha)^2 m_e c^2}{2n^2}\right)\left(-3 + \frac{4n}{l+\frac{1}{2}}\right) E_n^0 \\
&= -\left(\frac{m}{m_e}\right)^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^2}\left(\frac{3}{4} - \frac{n}{l+\frac{1}{2}}\right) E_n^0
\end{aligned}$$

si consideramos $\dfrac{m}{m_e} \simeq 1 - 5\times 10^{-4} Z^{-1} \simeq 1$ podemos dejarlo en

$$\Delta E^T \simeq -\frac{(Z\alpha)^2}{n^2}\left(\frac{3}{4} - \frac{n}{l+\frac{1}{2}}\right) E_n^0$$

estamos listos para afrontar el problema 10.

3. Partículas idénticas

3.1. Introducción

3.1.1. Planteamiento del problema

Partículas idénticas son aquéllas que tienen iguales todas sus propiedades y características físicas tales como masa, carga, espín, etc (nuevas propiedades que aún no has sido introducidas en este curso).

El problema esencial que se plantea al trabajar con partículas idénticas es determinar si son distinguibles o no. Dicho de otra manera, si podemos asociarles etiquetas alfanuméricas. En el primer caso será posible distinguir las coordenadas, momentos, espines de estas partículas en cualquier función en la que intervengan. Podremos entonces trabajar con una función de onda de argumentos bien etiquetados: $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots)$, y el estudio de sistemas constituídos por varias partículas idénticas, aunque más farragoso, no contendrá aspectos esencialmente nuevos. Si, por el contrario, resulta que son indistinguibles no podemos hablar sin más de la función $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots)$ y nos enfrentamos a un problema verdaderamente nuevo al que tendremos que dar solución.

3.1.2. Partículas clásicas

Consideremos brevemente el problema de partículas idénticas en mecánica clásica. En este paradigma, posición y momento son simultáneamente determinables para todo t con precisión arbitraria y sin perturbar el sistema. Por lo tanto podemos trazar las trayectorias que siguen las partículas sin ninguna ambigüedad y, si éste es el caso, también podemos asociarles etiquetas. Tomemos en consideración la situación ilustrada en la figura3.1.

Dos partículas poseen momentos opuestos en el instante inicial $t = 0$ y asintóticamente alcanzan un estado en el que los momentos finales se han modificado, debido al proceso de interacción que han experimentado, pero siguen siendo opuestos debido a la conservación del momento total del sistema. Si en $t = 0$ asociamos la etiqueta 1 a la partícula de la izquierda y 2 a la de la derecha, ¿podremos saber quienes son 1 y 2 en el instante final?. Como en la mecánica clásica podemos medir sucesivamente la posición de una partícula sin perturbar el estado del sistema también podremos trazar, a medida que el tiempo avanza, la trayectoria de cada una de las dos partículas, y por tanto distinguir entre los dos casos que se dan en la figura.

Existe, no obstante, una cierta ambigüedad en la elección de las etiquetas. Si un observador llama 1 a una de las partículas, otro puede asociarle la etiqueta 2. Sin embargo, esta ambigüedad no afecta al valor de las magnitudes físicas puesto que todas ellas son

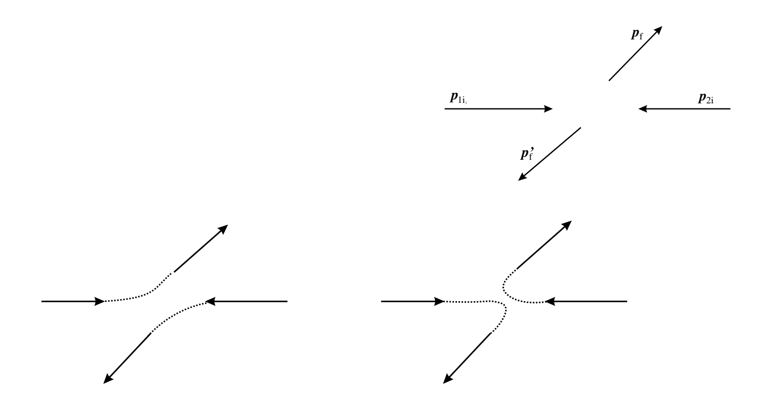


Figura 3.1.: Dos partículas convergen en el estado inicial y un tiempo después divergen (estado final). ¿Podemos saber cómo ha evolucionado el sistema?. Hay dos casos posibles en lo que concierne a la identificación de las partículas, que se muestran en las figuras inferiores.

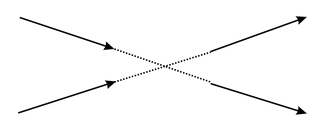


Figura 3.2.: Hasta t_0 podemos añadir etiquetas, y en t_0 las pierden para inmediatamente después recuperarlas.

simétricas bajo el intercambio de coordenadas. En efecto, para cualquier magnitud física Q dependiente de las coordenadas, momentos, etc. se verifica que

$$Q(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1; \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2) = Q(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1)$$

Obsérvese que el problema de la indistinguibilidad no se plantea nunca en la mecánica clásica sean las partículas idénticas o no.

En realidad, existe un caso bastante académico que plantea un pequeño problema. Este caso singular corresponde a dos partículas idénticas puntuales que coinciden exactamente en el mismo punto del espacio en un instante t_0, instante en el que son indistinguibles.

Posteriormente, las dos trayectorias se distinguen perfectamente y podemos asociarles nuevamente etiquetas. Por supuesto que aparece nuevamente la ambigüedad sobre a quién asociarle la etiqueta 1 (o 2), pero ello no tiene consecuencia alguna en el valor de las distintas cantidades físicas (energía, momento lineal total, etc.) del sistema, debido a la simetría de las mismas bajo intercambio de etiquetas. De todas formas se trata de un problema extraordinariamente académico. Sabemos, por ejemplo, que el potencial efectivo de Coulomb en una dimensión tiene una forma tal que para cualquier $E > 0$ existe un r_0 (*parámetro de impacto*) que nos indica la distancia de máxima aproximación de las dos partículas. Es decir, éstas no pueden situarse a una distancia menor que r_0 y en consecuencia nunca se encontrarán en el mismo punto del espacio.[1]

[1] No obstante, en la práctica r_0 puede ser tan pequeño que nuestro instrumento de medida no sea capaz de resolverlo y parecerá que las dos partículas se superponen.

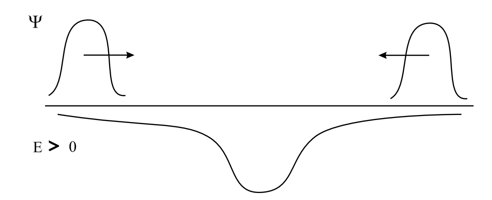


Figura 3.3.: Se representan fdo ψ_1 y ψ_2 normalizadas y con probabilidad significativa sólo en una pequeña región (el solapamiento de las dos funciones de onda es cero).

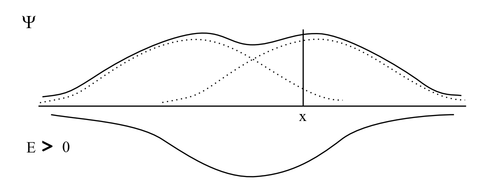


Figura 3.4.: Merced a la evolución guiada por el potencial atractivo, los dos paquetes se aproximan a la vez que ensanchan y finalmente se solapan.

3.1.3. Partículas cuánticas

Como vamos a ver inmediatamente, la situación cambia radicalmente en mecánica cuántica donde el estado del sistema no viene dado por las posiciones y velocidades de las partículas, sino por su función de onda. Para simplificar la discusión consideremos dos partículas idénticas, inicialmente muy alejadas la una de la otra y cada una de ellas descrita por su paquete de ondas (figura 3.3).

En esta situación existen dos regiones del espacio claramente separadas, esto es, sin solapamiento, en cada una de las cuales existe probabilidad uno de encontrar una partícula. Dado que las dos regiones de probabilidad no nula aparecen claramente separadas, podemos distinguir las dos partículas. No podemos hablar de trayectorias, como en la mecánica clásica, sino de regiones distinguibles y por lo tanto etiquetables.

Supongamos que las dos partículas forman un estado ligado bajo la acción de un cierto potencial atractivo, es decir, que la energía total del sistema es $E < 0$. Debido al caracter atractivo del potencial, los dos paquetes de ondas (partículas) se mueven hacia el centro del mismo a la vez que se ensanchan, y finalmente las dos regiones de probabilidad comienzan a solaparse.

El problema de la distinguibilidad se plantea cuando los dos paquetes de onda se solapan apreciablemente. Podemos, en general, determinar la probabilidad de encontrar una partícula, pero no podemos *saber cuál* de las dos *partículas* hemos detectado, ya que a esa amplitud de probabilidad contribuyen ambos paquetes de onda. Como son idénticas, no hay criterios para diferenciar cuál de ellas se ha encontrado. Además, como $E < 0$ las dos partículas forman un sistema ligado y quedan atrapadas en la zona donde el potencial toma valores apreciables, que normalmente suele ser pequeña. Así el solapamiento continua siendo alto de forma indefinida.

Otro ejemplo es el proceso de dispersión de dos partículas idénticas en mecánica cuán-

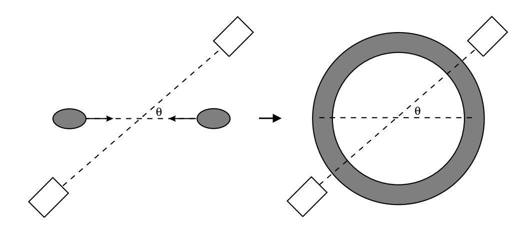


Figura 3.5.: Dos partículas caracterizadas por sus paquetes de onda convergen hacia la región de interacción. El paquete de onda saliente forma un frente de ondas que avanza hacia los detectores.

tica. En el momento inicial $t = 0$, las dos partículas vienen descritas igual que antes por sus paquetes de onda, aunque en la práctica se trabaje con ondas planas. Argumentos muy generales basados en la ecS permiten deducir que la función de onda lejos de la zona de interacción (donde se emplazan los detectores) es de la forma

$$f(\Omega)\frac{\exp i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}{r},$$

y por tanto la densidad de probabilidad se comporta como $\frac{f(\Omega)^2}{r^2}$. En la práctica la región de probabilidad no nula forma un frente de onda (que en la figura hemos supuesto que es esférico) al que contribuyen las dos partículas y al llegar a los detectores es absolutamente imposible diferenciar entre ellas.

3.2. Sistemas de dos partículas idénticas

En esta sección estudiaremos como influyen las ideas anteriores en la función de onda de un sistema formado por dos partículas idénticas. Denotaremos esta función de forma simplificada como

$$\psi\,(1,2)$$

donde $1 \doteq \{\mathbf{r}_1, S_{1z}, \ldots\}$ y $2 \doteq \{\mathbf{r}_2, S_{2z}, \cdots\}$ son en sentido amplio las coordenadas de cada partícula. No existe ninguna restrición para que la función de onda anterior dependa del tiempo; no hemos hecho explicita dicha dependencia para simplificar la notación

Obsérvese que se presenta la siguiente contradicción: por un lado indistinguibilidad no permite asociar etiquetas a las coordenadas de las partículas, pero por otro son necesarias para poder construir funciones multivariable. Existen diversos caminos para sortear este problema que conducen al mismo resultado.

3.2.1. Afirmación fuerte

Una forma de proceder consiste en afirmar que la permutación de las coordenadas de las dos partículas que forman el sistema no modifica el estado del mismo. Por lo tanto

$\psi(1,2)$ y $\psi(2,1)$ caracterizan exactamente el mismo estado del sistema. Por ello debe cumplirse que

$$\psi(2,1) = e^{i\alpha}\psi(1,2),$$

es decir, la diferencia entre ambas funciones de onda es, a lo sumo, una fase global. Entonces

$$\psi(2,1) = e^{i\alpha}\psi(1,2) = e^{i\alpha}\left(e^{i\alpha}\psi(2,1)\right) = \left(e^{i\alpha}\right)^2\psi(2,1),$$

o sea

$$\left(e^{i\alpha}\right)^2 = 1 \rightarrow e^{i\alpha} = \pm 1$$

Esta forma de introducir en el formalismo de la FC la indistinguibilidad conduce a que el intercambio de los argumentos de la función de onda produce, a lo sumo, un cambio de signo. Según estos argumentos, la función de onda del sistema solo puede ser simétrica o antisimétrica. Se trata de una conclusión extraordinariamente fuerte y debemos preguntarnos ahora si es compatible con la experiencia. La respuesta es afirmativa. *Todos los resultados experimentales conocidos hasta el presente son consistentes con el hecho de que la fdo sea simétrica o antisimétrica bajo el intercambio de las coordenadas de dos partículas. No menos importante es que la simetría de intercambio de la fdo (su simetría o antisimetría bajo el intercambio de coordenadas) sólo depende del espín que poseen las partículas del sistema.* En concreto tenemos que:

1. las funciones de onda de sistemas formados por *fermiones,* es decir partículas de espín semientero, son siempre antisimétricas.

2. las funciones de onda de sistemas formados por *bosones,* es decir partículas de espín entero, son siempre simétricas.

3. no existen funciones de onda con simetría mezclada.

3.2.2. Afirmación débil

El argumento precedente, que conduce a la invariancia del estado bajo el intercambio de las coordenadas de dos partículas idénticas, es en realidad falso. Lo único que realmente podemos deducir es que dicho intercambio no puede dar lugar a diferencias observables. De forma más precisa, debemos imponer que los posibles resultados de cualquier medida permanezcan inalterados bajo el intercambio de coordenadas.

Sea P_{12} el operador que al actuar sobre un estado intercambia todas las coordenadas asociadas a las partículas etiquetadas 1 y 2

$$\mathrm{P}_{12}\psi(1,2) = \psi(2,1)$$

Algunas propiedades de este operador son

1. $\mathrm{P}_{12}^2 = 1 \longrightarrow \mathrm{P}_{12} = \mathrm{P}_{12}^{-1}$

$$\mathrm{P}_{12}^2\psi(1,2) = \mathrm{P}_{12}(\mathrm{P}_{12}\psi(1,2)) = \mathrm{P}_{12}\psi(2,1) = \psi(1,2)$$

   Como este resultado es válido cualquiera que sea $\psi(1,2)$ concluimos que $\mathrm{P}_{12}^2 = 1$.

2. $\mathrm{P}_{12}^\dagger \mathrm{O}(1,2)\mathrm{P}_{12} = \mathrm{O}(2,1)$, donde O es un operador cualquiera que depende (en general) de las coordenadas de las dos partículas. La demostración de esta propiedad requiere estudiar los elementos de matriz de dicho operador entre estados $|\phi\rangle$ y $|\psi\rangle$ cualesquiera. Así,

$$\langle \phi |\mathrm{O}| \psi\rangle = \iint d1d2\phi^*(1,2)\mathrm{O}(1,2)\psi(1,2)$$

   donde $\iint di = \sum_{s_{z_i}} \int d\mathbf{r}_i$ y

$$\langle \mathrm{P}_{12}\phi |\mathrm{O}| \mathrm{P}_{12}\psi\rangle = \iint d1d2\phi^*(2,1)\mathrm{O}(1,2)\psi(2,1) = \int d1d2\phi^*(1,2)\mathrm{O}(2,1)\psi(1,2).$$

   Ahora bien

$$\langle \mathrm{P}_{12}\phi |\mathrm{O}| \mathrm{P}_{12}\psi\rangle = \left\langle \phi \left| \mathrm{P}_{12}^\dagger \mathrm{O} \mathrm{P}_{12} \right| \psi \right\rangle = \int d1d2\phi^*(1,2) \left(\mathrm{P}_{12}^\dagger \mathrm{O}(1,2)\mathrm{P}_{12}\right) \psi(1,2),$$

   y puesto que esto es cierto para fdo arbitrarias llegamos a la identidad superior entre operadores.

3. $\mathrm{P}_{12}^\dagger = \mathrm{P}_{12}^{-1}$. Esta propiedad es una consecuencia directa de la anterior. En efecto, si elegimos $\mathrm{O}(1,2) = 1$

$$\mathrm{P}_{12}^\dagger \mathrm{P}_{12} = 1,$$

   Así, tenemos que el operador P_{12} verifica que

$$\mathrm{P}_{12}^\dagger = \mathrm{P}_{12}^{-1} = \mathrm{P}_{12}.$$

Como decíamos al principio los resultados de cualquier medida no deben verse alterados bajo un intercambio de coordenadas. Por tanto, cualquiera que sea $|\psi\rangle$ debe cumplirse que

$$\langle \psi |\mathrm{O}| \psi\rangle = \left\langle \psi \left| \mathrm{P}_{12}^\dagger \mathrm{O} \mathrm{P}_{12} \right| \psi \right\rangle \to \mathrm{O}(1,2) = \mathrm{P}_{12}^\dagger \mathrm{O}(1,2)\mathrm{P}_{12} = \mathrm{O}(2,1),$$

es decir, el observable debe ser simétrico bajo el intercambio de las coordenadas de las dos partículas. Esta es la primera gran consecuencia de la indistinguibilidad, que en la práctica no produce un gran efecto porque las magnitudes físicas (clásicas) poseen esta

propiedad. Por otro lado la energía (el hamiltoniano) es un observable y debe cumplir que

$$\mathrm{H}(1,2) = \mathrm{H}(2,1) = \mathrm{P}_{12}^{\dagger}\mathrm{H}(1,2)\mathrm{P}_{12} \rightarrow [\mathrm{H}, \mathrm{P}_{12}] = 0,$$

lo que automáticamente nos lleva a que los autoestados del hamiltoniano deben serlo simultáneamente del operador de permutación. Ahora bien, dado que $\mathrm{P}_{12}^2 = 1$, este operador sólo posee autofunciones simétricas o antisimétricas correspondientes a los autovalores $\lambda = \pm 1$. En efecto, sea $\phi(1,2)$ una de sus autofunciones, es decir

$$\mathrm{P}_{12}\phi(1,2) = \lambda\phi(1,2),$$

entonces

$$\phi(1,2) = \mathrm{P}_{12}^2\phi(1,2) = \lambda\mathrm{P}_{12}\phi(1,2) = \lambda^2\phi(1,2) \rightarrow \lambda = \pm 1,$$

con lo cual

$$\phi(2,1) = \mathrm{P}_{12}\phi(1,2) = \pm\phi(1,2).$$

Según los argumentos expuestos anteriormente las autofunciones de H también deben ser simétricas o antisimétricas. Esto no plantea dificultad ya que si $\psi(1,2)$ es autofunción de H con autovalor E

$$\mathrm{H}(1,2)\psi(1,2) = E\psi(1,2),$$

también se cumple que

$$\mathrm{H}(2,1)\psi(2,1) = \mathrm{H}(1,2)\psi(2,1) = E\psi(2,1),$$

o en general

$$\mathrm{H}(1,2)\left(a\psi(1,2) + b\psi(2,1)\right) = E\left(a\psi(1,2) + b\psi(2,1)\right).$$

Por lo tanto, cualquier combinación lineal de $\psi(1,2)$ y $\psi(2,1)$ es autofunción con energía E. Indistinguibilidad impone que sólo dos de ellas son físicamente aceptables: las combinaciones simétrica y antisimétrica[2].

$$\begin{aligned}
\psi^{(S)}(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi(1,2) + \psi(2,1)\right) \\
\psi^{(A)}(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi(1,2) - \psi(2,1)\right)
\end{aligned}$$

No podemos llevar más lejos las consecuencias asociadas a la indistinguibilidad de las partículas idénticas. En principio, nada impediría que en un mismo sistema formado por partículas idénticas coexistiesen los dos tipos de solución. Sin embargo, el enorme conjunto de datos experimentales demuestra que esto no ocurre. Por ejemplo, el nivel

[2] Nótese que las fases internas de una fdo son esenciales. Cambiar o eliminar dichas fases significa cambiar radicalmente la naturaleza de dicha fdo. Por el contrario las fases globales son irrelevantes y pueden ser eliminadas de la fdo sin afectar a ningún proceso de medida.

fundamental del átomo de helio (Z=2) no está degenerado, es decir no existen dos funciones de onda, una simétrica y otra antisimétrica, con la misma energía. Si así ocurriese, dicho nivel contendría dos subniveles con espín $s = 0$ y $s = 1$, y sólo se observa un estado de espín cero. Un sistema formado por partículas idénticas viene caracterizado por fdo con una sola simetría de intercambio, y ésta viene determinada única y exclusivamente por el espín de las partículas.

3.3. Caso general: postulado de simetrización

A continuación postulamos las propiedades de la función de onda de un sistema constituido por N partículas idénticas ($N \geq 2$). Para $1 \leq i, j \leq N$, tenemos que

$$\psi\left(1, 2, \ldots, \mathbf{i}, \ldots, \mathbf{j}, \ldots, N\right) = \psi\left(1, 2, \ldots, \mathbf{j}, \ldots, \mathbf{i}, \ldots, N\right),$$

si el sistema está formado por bosones y

$$\psi\left(1, 2, \ldots, \mathbf{i}, \ldots, \mathbf{j}, \ldots, N\right) = -\psi\left(1, 2, \ldots, \mathbf{j}, \ldots, \mathbf{i}, \ldots, N\right),$$

si está formado por fermiones. En estas expresiones la negrita subraya las etiquetas que se intercambian. Las dos relaciones anteriores constituyen el *postulado de (anti)simetrización de la función de onda*. En el caso de los fermiones se llama también principio (fuerte) de exclusión de PAULI. Este postulado tiene validez general excepto en unos pocos casos, entre los que destacaremos dos:

- cuando las partículas se encuentran muy alejadas y sus paquetes de onda no solapan.
- cuando inicialmente las dos partículas tienen proyecciones de su espín opuestas y la interacción entre ellas no modifica este hecho, lo cual permite considerarlas como distinguibles.

Podemos escribir el postulado de forma más compacta como

$$\psi\left(1, 2, \ldots, N\right) = \left(\pm 1\right)^{\mathrm{N}_p} \psi\left(i_1, i_2, i_3, \ldots, i_N\right),$$

donde $\{i_1, i_2, i_3, \ldots, i_N\}$ es una permutación de la secuencia $\{1, 2, 3 \ldots, N\}$ y N_p es el número de transposiciones de dos índices necesarias para pasar de una secuencia a otra.

Ejemplo $\{1, 2, 3\} \to \{3, 1, 2\}$ se puede escribir como $\{1, 2, 3\} \to \{3, 2, 1\} \to \{3, 1, 2\}$, es decir, como dos transposiciones sucesivas. Por tanto

$$\psi\left(1, 2, 3\right) = \left(\pm 1\right)^2 \psi\left(3, 1, 2\right) = \psi\left(3, 1, 2\right),$$

expresión que también se puede hallar aplicando de forma sucesiva las dos transposiciones según la regla particular para una transposición escrita más arriba.

Una función de onda que no satisfaga los requisitos anteriores es errónea excepto que nos encontremos en uno de los pocos casos en los que el postulado no se aplica. Señalemos por último, que aunque en mecánica cuántica la (anti)simetrización de la función de onda se ha introducido como un postulado, en teoría cuántica de campos surge como un teorema conocido como *teorema espín–estadística*.

Forma débil del principio de exclusión de Pauli Determinemos la probabilidad de que dos fermiones se encuentren en la misma posición $\mathbf{r}$ y con proyección del espín S_z. La función de onda verifica que

$$\psi\left(\mathbf{r}, S_z; \mathbf{r}, S_z\right) = -\psi\left(\mathbf{r}, S_z; \mathbf{r}, S_z\right) = 0$$

y, en consecuencia, la probabilidad asociada a dicho suceso es cero. La afirmación de que es imposible encontrar dos fermiones idénticos en la misma posición, con la misma proyección del espín constituye la forma débil del principio de exclusión. Enunciaremos este mismo principio de forma un poco más general cuando a continuación introduzcamos fdos determinantales[3].

La forma débil del principio de exclusión introduce una pregunta bastante interesante. De acuerdo con lo que hemos estudiado hasta ahora no hay ninguna restricción para que dos bosones con la misma proyección del espín (y quiza otros números cuánticos iguales) se sitúen en el mismo punto del espacio $\mathbf{r}$. ¿Se trata de una situación realista o es un artefacto de la teoría?[4].

3.4. Zoología de partículas

3.4.1. Partículas fundamentales

Llamamos así a aquellas partículas que son puntuales y por tanto no tienen estructura interna, esto es que no están compuestas de otras (al menos con el grado de conocimiento actual). Distinguimos entre aquellas partículas que son los constituyentes básicos de toda la materia conocida y las partículas *portadoras*, que transmiten las diversas interacciones. Las primeras son siempre fermiones con espín $s = 1/2$. En la tabla 3.1 sólo hemos incluido la mitad ya que faltan las antipartículas correspondientes. Cada antipartícula posee todas sus características físicas iguales a las de su partícula excepto la carga eléctrica, que tiene signo opuesto. Tampoco aparece su clasificación en tres familias, ni se detallan todos los números cuánticos que son necesarios para su perfecto etiquetado.

Las partículas *portadoras* conocidas son todas bosones de espín $s = 1$. El gravitón, que

[3] En física atómica, molecular o nuclear las fdos vienen dadas de forma aproximada por determinantes en muchos casos.

[4] De todas formas no existe capacidad experimental (técnica) para distinguir esta situación de otra en la que las dos partículas se encuentran infinitesimalmente cerca. Un experimento no determina nunca $|\psi(\mathbf{r})|^2$, sino $\overline{|\psi\left(\mathbf{r}\right)|^2}\Delta\mathbf{r}$, es decir el valor medio de la densidad de probabilidad en una región muy pequeña, pero finita.

Directorio de partículas fundamentales		
Fermiones	Quarks (s=1/2)	u, d, s, c, b, t
	Leptones (s=1/2)	e^-,ν_e, μ^-,ν_μ, τ^-,ν_{tau}
Bosones	s=1	γ(ED), Z^0(ED), $W^\pm$(ED), g(F)
	s=2	G(GR)

Cuadro 3.1.: Partículas elementales conocidas (exceptuando el gravitón). Todos los fermiones tienen su antipartícula correspondiente. Algunas partículas se conocen simplemente como una letra: *quarks* u y d, bosones Z^0 y $W^\pm$. Otras tienen nombre propio: μ = muón, τ = tauón, ν_e = neutrino electrónico,... γ = fotón, g = gluón, G = gravitón. En el caso de las partículas portadoras hemos añadido entre paréntesis la interacción con la que están relacionadas. **EM =** int. electromagnética **,** **ED** = int. electrodébil, **F** = int. fuerte, **GR** = int. gravitatoria.

aún no ha sido detectado[5], posee sin duda alguna espín $s = 2$. Algunas de estas partículas, como el fotón, no poseen masa, otras como los gluones son capaces de interaccionar consigo mismas, etc.

3.4.2. Partículas compuestas

Las partículas compuestas se comportan como fermiones o como bosones, según sea su espín, en procesos en los que su estructura interna es irrelevante. Por ejemplo, un sistema formado por dos *positronios* (átomo exótico y de vida extraordinariamente breve formado por un electrón y un positrón y cuyo espín es $s = 0$) puede funcionar como dos partículas fundamentales que se comportan como bosones si las partículas individuales de un positronio no "ven" a las de otro. Otro ejemplo es el de los átomos de He. A energías típicas de $1eV$ la interacción entre dos átomos de He es tal que pueden ser tratadas como partículas elementales de espín cero, y por lo tanto, como bosones. A energías del orden del MeV dos protones ($s = \frac{1}{2}$) pueden considerarse como dos fermiones, aunque sepamos que están compuestos de quarks. El que la estructura interna de un sistema o partícula se haga evidente o no depende sobre todo de las energías a las que trabajamos. Una forma muy burda de estimar si la estructura de una partícula es relevante consiste en calcular su longitud de onda de de Broglie. Así a una energía del orden de $1eV$ tenemos que la longitud de onda asociada al atomo de He es aproximadamente $\lambda \simeq 0.3\acute{A}$. Ésta es del tamaño del propio átomo y no puede resolver la estructura de otro átomo de Helio, compuesto por dos electrones puntuales y un núcleo cuyo tamaño es del orden de $10^{-5}\,\acute{A}$.

[5] A diferencia de lo que ocurre con las ondas electromagnéticas que son fáciles de detectar y de generar, hasta ahora no ha sido posible detectar ondas gravitacionales. De la misma manera que las ecuaciones del electromagnétismo predecían la existencia de ondas electromagnéticas ya antes de ser observadas, la relatividad general predice la existencia de este tipo de ondas y la partícula asociada a este campo debe poseer espín dos.

Ejemplos

- **Fermiones:** el protón, el núcleo $^3\mathrm{He}_2$, etc.
- **Bosones:** piones $\pi^0, \pi^{\pm}$, el núcleo $^4\mathrm{He}_2$ (partícula α), el átomo de He, etc.

3.5. Antisimetrización de funciones de onda producto

3.5.1. Sistemas de dos partículas

A lo largo de toda esta sección trabajaremos con un sistema de fermiones idénticos. El caso de bosones se trataría de forma totalmente análoga. Consideremos un tipo de hamiltoniano muy simple, pero que se presenta (aunque sea de forma aproximada) frecuentemente en la Naturaleza:

$$H = h(1) + h(2)$$

donde $h(i)$ sólo depende de los grados de libertad de la i-esima partícula (coordenadas espaciales, momentos, espines…). Es decir

$$h(i) = \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + V(\mathbf{r}_i, \mathbf{S}_i, \ldots).$$

Normalmente, los hamiltonianos de la forma $H = \sum h(i)$, y en general las magnitudes de la forma $O = \sum o(i)$, se dice que son *a un cuerpo*. Esta nomenclatura se extiende también a los operadores correspondientes

Sean ϕ_a y e_a las autofunciones y autoenergías de $\mathrm{h}(i)$, respectivamente:

$$\mathrm{h}(i)\,\phi_a(i) = e_a\phi_a(i),$$

con

$$\begin{aligned} \int di\, \phi_a^*(i)\,\phi_b(i) &= \delta_{ab}, \\ \sum_a \phi_a^*(i)\,\phi_a(j) &= \delta_{ij}, \end{aligned}$$

donde $\phi_a(i) = \phi_a(\mathbf{r}_i, S_{zi})$ y $\displaystyle\int di = \sum_{S_{z_i}} \int \mathbf{dr}_i$. Demostremos que los autoestados del hamiltoniano H son de la forma

$$\Phi_{ab}(1,2) = \phi_a(1)\,\phi_b(2).$$

En efecto,

$$\mathrm{H}\phi_a(1)\,\phi_b(2) = (\mathrm{h}(1) + \mathrm{h}(2))\,\phi_a(1)\,\phi_b(2) = \ldots = (e_a + e_b)\,\phi_a(1)\,\phi_b(2),$$

es decir, Φ_{ab} es autoestado de H con energía $E_{ab} = e_a + e_b$,

$$\mathrm{H}\Phi_{ab}(1,2) = (e_a + e_b)\,\Phi_{ab}(1,2) = E_{ab}\Phi_{ab}(1,2)\,.$$

Ahora bien, dado que

$$\phi_a(1)\,\phi_b(2) \neq -\phi_a(2)\,\phi_b(1)\,,$$

estas autofunciones no satisfacen el postulado de antisimetrización. La forma de resolver este inconveniente consiste en construir combinaciones lineales adecuadas. Por ejemplo

$$\Phi_{ab}(1,2) \longrightarrow \Phi_{ab}^{(A)}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\phi_a(1)\,\phi_b(2) - \phi_a(2)\,\phi_b(1)\right).$$

La nueva función de onda cumple varias propiedades importantes:

1. El postulado de antisimetrización:

$$\Phi_{ab}^{(A)}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\phi_a(1)\,\phi_b(2) - \phi_a(2)\,\phi_b(1)\right) = -\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\phi_a(2)\,\phi_b(1) - \phi_a(1)\,\phi_b(2)\right) = -\Phi_{ab}^{(A)}(2,1$$

2. Si las funciones ϕ de una partícula están convenientemente normalizadas

$$\begin{aligned} \iint d1d2\left|\Phi_{ab}^{(A)}\right|^2 &= 1, \\ \iint d1d2\left(\Phi_{ab}^{(A)}(1,2)\right)^*\Phi_{cb}^{(A)}(1,2) &= \delta_{ac}\delta_{bd} - \delta_{ad}\delta_{bc}. \end{aligned}$$

3. Es autofunción del hamiltoniano del sistema completo

$$\mathrm{H}\Phi_{ab}^{(A)} = E_{ab}\Phi_{ab}^{(A)}.$$

4. Podemos reescribir estas funciones usando una notación determinantal

$$\Phi_{ab}^{(A)}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} \phi_a(1) & \phi_a(2) \\ \phi_b(1) & \phi_b(2) \end{vmatrix},$$

notación que fue introducida por el físico estadounidense J.C. Slater, razón por la cual estas funciones reciban el nombre de *determinantes de* Slater.

3.5.2. Sistemas de N partículas

El hamiltoniano del sistema viene dado por

$$H = h(1) + h(2) + \ldots + h(N) = \sum_{i=1}^{N} h(i)$$

y al igual que antes es trivial demostrar que las autofunciones del operador asociado H son

$$\Phi_{a1,a2,...,aN}(1,2,..,N) = \phi_{a_1}(1)\,\phi_{a_2}(2)\cdots\phi_{a_N}(N,) = \prod_{i=1}^{N}\phi_{a_i}(i)\,,$$

ya que

$$\begin{aligned}\mathrm{H}\prod_{i=1}^{N}\phi_{a_i}(i) &= (\ldots+\mathrm{h}(j)+\ldots)\prod_{i=1}^{N}\phi_{a_i}(i) = \ldots+\phi_{a_1}(1)\phi_{a_2}(2)\ldots\mathrm{h}(j)\phi_{a_j}(j)\ldots\phi_{a_N}(N)\\ &= \ldots+e_{a_j}\prod_{i=1}^{N}\phi_{a_i}(i)+\ldots = \left(\sum_{i=1}^{N}e_{a_i}\right)\prod_{i=1}^{N}\phi_{ai}(i)\,,\end{aligned}$$

y si utilizamos la siguiente notación más compacta

$$\begin{aligned}\Phi_{\{a_i\}}(1,2\ldots,N) &= \textstyle\prod_{i=1}^{N}\phi_{a_i}(i)\,,\\ E_{\{ai\}} &= \textstyle\sum_{i=1}^{N}e_{a_i},\end{aligned}$$

podemos escribir

$$\mathrm{H}\Phi_{\{a_i\}}(1,2\ldots,N) = E_{\{a_i\}}\Phi_{\{a_i\}}(1,2,\ldots,N)\,.$$

Al igual que en el caso de dos partículas, las funciones producto $\Phi_{\{ai\}}(1,2\ldots,N)$ no satisfacen el postulado de antisimetrización, y obtenemos una versión antisimetrizada introduciendo el determinante

$$\Phi_{\{a_i\}}^{(A)} = \mathcal{A}\{\phi_{a_1}(1)\cdots\phi_{a_N}(N)\} = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\phi_{a_1}(1) & \ldots & \phi_{a_1}(N)\\ \vdots & \ddots & \\ \phi_{aN}(1) & & \phi_{aN}(N)\end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} & \vdots & \\ \ldots & \phi_{ai}(j) & \ldots\\ & \vdots & \end{vmatrix},$$

donde el factor $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ está asociado a la normalización de una función determinantal $N\times N$, que tiene $N!$ términos.

Ejemplo Construya el determinante de Slater de 3 fermiones en estados de una partícula etiquetados por a,b,c

$$\Phi_{abc}^{(A)}(1,2,3) = \frac{1}{\sqrt{6}}\begin{vmatrix}\phi_a(1) & \phi_a(2) & \phi_a(3)\\ \phi_b(1) & \phi_b(2) & \phi_b(3)\\ \phi_c(1) & \phi_c(2) & \phi_c(3)\end{vmatrix}$$

Obsérvese que transponer la matriz no altera el determinante (a tener en cuenta cuando se consulte la bibliografía). Para hacerse una idéa más clara de lo farragoso que es trabajar con estas funciones, supongamos ahora que deseamos calcular

$$\left\langle\Phi_{abc}^{(A)}\right|\sum_{1=i<j=3}\frac{e^2}{|\mathrm{r_i}-\mathrm{r_j}|^2}\left|\Phi_{abc}^{(A)}\right\rangle$$

Este elemento de matriz es una combinación lineal de $3 * 6 * 6$ términos. El llamado *formalismo de segunda cuantización* permite trabajar de forma mucho más comoda con fdo (anti)simetrizadas de N partículas.

El principio de exclusión de Pauli, en su forma débil, puede enunciarse de manera más general. Supongamos que dos de los fermiones estuvieran en el mismo estado a, por ejemplo. Entonces $\Phi_{...a...a...c} = 0$ ya que el determinante de SLATER poseería dos filas idénticas. Por tanto, la probabilidad asociada a este suceso es cero. *Así, Podemos decir que la probabilidad de encontrar dos fermiones con los mismos numeros cuánticos iguales es cero.* Este resultado tiene validez universal aunque haya sido obtenido para fdos determinantales. La razón básica para ello es que cualquier fdo puede escribirse como una combinación lineal de determinantes de SLATER.

Conviene comentar que el concepto de indistinguibilidad de partículas idénticas se introdujo en mecánica cuántica de una manera radicalmente diferente a la que nosotros hemos seguido en este curso. Estudiando los espectros de átomos multielectrónicos, PAULI se dió cuenta que debía existir algún tipo de restricción sobre los estados accesibles por los electrones si no se quería predecir un número excesivo de estados que no se observaban en la experiencia. Así nació el llamado principio de exclusión de PAULI (en su forma débil) que desarrollado de forma más profunda conduce al concepto inicial.

3.5.3. Sistemas de dos partículas con buen espín total

Cuando construimos un determinante de SLATER tratamos simultáneamente los grados de libertad orbitales y de espín por lo que es muy probable que ni la parte orbital ni la de espín poseean una simetría de intercambio bien definida. Ahora bien, podríamos estar interesados en construir estados completamente antisimétricos cuya parte orbital sea simétrica y cuya parte de espín sea antisimétrica (o viceversa). No se trata de un *antojo* sino que las funciones con buen momento angular orbital y buen espín total son de este tipo.

Consideremos un sistema formado por dos electrones, o en general, por dos fermiones idénticos de espín $s = 1/2$. En este caso las autofunciones de $h(i)$ se pueden escribir como

$$\phi_\alpha(i) = \varphi_a(\mathbf{r}_i)\,\chi^{(i)}_{m_{s_i}},\ \alpha = (a, m_s),$$

donde

$$\begin{aligned} \chi^{(i)}_{-\frac{1}{2}} &= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \\ \chi^{(i)}_{\frac{1}{2}} &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \end{aligned}$$

es decir, cada autofunción es producto de una parte orbital y otra de espín. La parte obital será en general de la forma

$$\varphi_a(\mathbf{r}_i) = R_{n_a l_a}(r_i)\, Y_{m_a}^{l_a}(\Omega_i)\,,$$

y recordemos que las funciones de espín satisfacen

$$\begin{aligned}
\mathsf{S}_i^2 \chi_{m_{s_i}}^{(i)} &= \hbar^2 s_i (s_i+1) \chi_{m_{s_i}}^{(i)} = \frac{3}{4}\hbar^2 \chi_{m_{s_i}}^{(i)} \\
\mathsf{S}_{zi} \chi_{m_{s_i}}^{(i)} &= \hbar m_{s_i} \chi_{m_{s_i}}^{(i)} = \pm\frac{1}{2}\hbar \chi_{m_{s_i}}^{(i)}
\end{aligned}$$

Es posible contruir funciones de onda de dos partículas totalmente antisimétricas que sean simétricas bajo el intercambio de las coordenadas espaciales y antisimétricas bajo el intercabio de las de espín, o viceversa. Fijémonos primero en la parte de espín. Empezaremos construyendo funciones de espín simétricas convenientemente normalizadas

$$\Xi^S = \begin{cases} \chi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{\frac{1}{2}}^{(2)}, \\ \dfrac{1}{\sqrt{2}}\left(\chi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{-\frac{1}{2}}^{(2)} + \chi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{\frac{1}{2}}^{(2)}\right), \\ \chi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{-\frac{1}{2}}^{(2)}, \end{cases}$$

y la única función antisimétrica posible es

$$\Xi^A = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\chi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{-\frac{1}{2}}^{(2)} - \chi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{\frac{1}{2}}^{(2)}\right).$$

Intentemos determinar la forma de las funciones de espín de dos partículas que son autofunciones de $\mathbf{S}^2 = (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)^2$ y $S_z = S_{z_1} + S_{z_2}$. Como $s_i = 1/2$ el número cuántico de espín total es $s \in \{0, 1\}$ y por supuesto las terceras componentes cumplen que $m_s = m_1 + m_2$. Tal y como hemos repetido varias veces a lo largo de este curso las fuciones asociadas al momento (de espín) suma se construyen mediante los coeficientes de CG. Así,

$$\Xi_{m_s}^s = \sum_{m_1, m_2} \left\langle \frac{1}{2} m_1 \frac{1}{2} m_2 | s m_s \right\rangle \chi_{m_1}^{(1)} \chi_{m_2}^{(2)},$$

de manera que para las cuatro combinaciones posibles de valores de s y m_s resulta

$$\Xi_{m_s}^{s=1} = \begin{cases} \chi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{\frac{1}{2}}^{(2)} & m_s = 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\chi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{-\frac{1}{2}}^{(2)} + \chi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{\frac{1}{2}}^{(2)}\right) & m_s = 0 \\ \chi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{-\frac{1}{2}}^{(2)} & m_s = -1 \end{cases}$$

$$\Xi_{s=0}^{m_s=0} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\chi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{-\frac{1}{2}}^{(2)} - \chi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{\frac{1}{2}}^{(2)}\right)$$

De acuerdo con estas expresiones las tres fdo $\Xi_{m_s}^{s=1}$ son completamente simétricas bajo el intercambio de las dos partículas. Por el contrario la única función con $s = 0$ coincide con

la fdo completamente antisimétrica. Muchas veces se utiliza la nomenclatura de *triplete de espín* para referirse a los tres estados $s = 1, m_s \in \{-1, 0, 1\}$ y de *singlete de espín* para referirse al estado con $s = 0$.

Ahora debemos combinarlas con una parte orbital adecuada de manera que la fdo global satisfaga el ppo de exclusión. Con este fin, las fdos con espín $s = 1$ deben combinarse con una fdo orbital antisimétrica y la fdo con espin s=0 con una fdo orbital que sea simétrica. Es decir

$$\Phi^s_{ab,\, m_s} = \begin{cases} \mathcal{A}\left\{\varphi_a\left(\mathbf{r}_1\right)\varphi_b\left(\mathbf{r}_2\right)\right\}\Xi^1_{m_s}, & s = 1, \\ \mathcal{S}\left\{\varphi_a\left(\mathbf{r}_1\right)\varphi_b\left(\mathbf{r}_2\right)\right\}\Xi^0_0, & s = 0, \end{cases}$$

donde

$$\mathcal{A} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(1 - \mathrm{P}_{12}\right),$$
$$\mathcal{S} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(1 + \mathrm{P}_{12}\right),$$

y por tanto

$$\begin{aligned} \mathcal{A}\left\{\varphi_a\left(\mathbf{r}_1\right)\varphi_b\left(\mathbf{r}_2\right)\right\} &= \tfrac{1}{\sqrt{2}}\left(\varphi_a\left(\mathbf{r}_1\right)\varphi_b\left(\mathbf{r}_2\right) - \varphi_a\left(\mathbf{r}_2\right)\varphi_b\left(\mathbf{r}_1\right)\right), \\ \mathrm{S}\left\{\varphi_a\left(\mathbf{r}_1\right)\varphi_b\left(\mathbf{r}_2\right)\right\} &= \tfrac{1}{\sqrt{2}}\left(\varphi_a\left(\mathbf{r}_1\right)\varphi_b\left(\mathbf{r}_2\right) + \varphi_a\left(\mathbf{r}_2\right)\varphi_b\left(\mathbf{r}_1\right)\right). \end{aligned}$$

Es fácil verificar que estas funciones de onda son autoestados de hamiltonianos a un cuerpo que no dependan del espín

$$H = h\left(\mathbf{r}_1\right) + h\left(\mathbf{r}_2\right),$$

donde utilizamos la notación $h\left(\mathbf{r}_1\right)$, en lugar de $h(1)$, para recalcar que no depende del espín. Si se verifica que

$$\mathrm{h}(\mathbf{r})\varphi_a(\mathbf{r}) = e_a\varphi_a(\mathbf{r}),$$

entonces, teniendo en cuenta que el hamiltoniano es simétrico y conmuta con P_{12}

$$\mathrm{H}\Phi^s_{ab,\, m_s} = \mathrm{H}\left\{\frac{1 \pm \mathrm{P}_{12}}{\sqrt{2}}\varphi_a\left(\mathbf{r}_1\right)\varphi_b\left(\mathbf{r}_2\right)\right\}\Xi^{m_s}_s = \left\{\frac{1 \pm \mathrm{P}_{12}}{\sqrt{2}}\mathrm{H}\varphi_a\left(\mathbf{r}_1\right)\varphi_b\left(\mathbf{r}_2\right)\right\}\Xi^{m_s}_s,$$

y como ya hemos demostrado que

$$\mathrm{H}\varphi_a\left(\mathbf{r}_1\right)\varphi_b\left(\mathbf{r}_2\right) = \left(\mathrm{h}\left(\mathbf{r}_1\right) + \mathrm{h}\left(\mathbf{r}_2\right)\right)\varphi_a\left(\mathbf{r}_1\right)\varphi_b\left(\mathbf{r}_2\right) = (e_a + e_b)\varphi_a\left(\mathbf{r}_1\right)\varphi_b\left(\mathbf{r}_2\right),$$

deducimos trivialmente que

$$\mathrm{H}\Phi^s_{ab,\, m_s} = \left(e_a + e_b\right)\Phi^s_{ab,\, m_s}.$$

De esta forma hemos construido autofunciones de $\mathrm{H} = \mathrm{h}(\mathbf{r}_1) + \mathrm{h}(\mathbf{r}_2)$, que satisfacen el postulado de antisimetrización y que poseen buen espín total. Además, es fácil darse cuenta que también son autofunciones de hamiltonianos de la forma

$$\mathrm{H} = (\mathrm{h}(\mathbf{r}_1) + \mathrm{h}(\mathbf{r}_2)) \left(\theta_1 \mathbf{S}_1^2 + \theta_2 \mathbf{S}_2^2 + \Theta \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2\right),$$

donde $\theta_{1(2)}$ y Θ son constantes arbitrarias.

También pueden construirse funciones con momento angular orbital total y con momento angular total bien definidos, pero como este proceso es más complicado lo dejaremos para el curso de Física Atómica y Molecular.

3.6. Repulsión efectiva

En sistemas formados por varias partículas la simetría de intercambio de la función de onda puede dar lugar a una suerte de repulsión efectiva entre las partículas, aunque entre ellas no exista interacción alguna. Este fenómeno tiene implicaciones físicas importantes como es el caso de la formación de los núcleos atómicos.

Para entender mejor como actúa dicha repulsión, estudiemos el caso de dos partículas idénticas que no interaccionan entre sí y que se encuentran dentro de una caja unidimensional. El espín de dichas partículas puede ser cualquiera, y por tanto tratarse tanto de fermiones como de bosones. El hamiltoniano del sistema es de la forma

$$H = h(1) + h(2),$$

donde cada sumando consta de un término de energía cinética más un potencial del tipo pozo cuadrado infinito, que representa las paredes impenetrables de la caja, es decir:

$$h(i) = \frac{p_i^2}{2m} + V(x_i),$$

y tal que

$$V(x) = \begin{cases} 0 & si \quad |x| < \frac{a}{2} \\ \infty & si \quad |x| \geq \frac{a}{2} \end{cases}$$

La resolución detallada de la ecS de una partícula conduce a las siguientes energías y autofunciones

$$\mathrm{h}(i)\phi_n(x_i) = e_n \phi_n(x_i)$$

donde

$$e_n = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi n}{a}\right)^2 = e_0 n^2, \; n \in \mathbb{N}$$

y

$$\phi_n(x) = \begin{cases} 0, & |x| \geq \frac{a}{2}, \\ \frac{2}{a}\sin\left[n\pi\left(\frac{x}{a} + \frac{1}{2}\right)\right], & |x| < \frac{a}{2}, \end{cases}, \; n \in \mathbb{N}$$

Dado que no existe interacción entre las dos partículas, la resolución de la ecS correspondiente al sistema completo es trivial una vez que tenemos resuelto el problema de una partícula. En efecto, sabemos que

$$\mathrm{H}\Phi\left(x_1, x_2\right) = E_{nm}\Phi_{nm}\left(x_1, x_2\right),$$

donde las energías son simplemente

$$E_{nm} = e_0\left(n^2 + m^2\right),$$

y las autofunciones del sistema factorizan en una parte espacial y otra de espín

$$\Phi^s_{nm}\left(x_1, x_2\right) = \Theta_{nm}\left(x_1, x_2\right)\Xi^s.$$

En realidad, tenemos que considerar soluciones para la parte espacial con diferente simetría de intercambio

$$\Theta_{nm}\left(x_1, x_2\right) = \begin{cases} \Theta^{(A)}_{nm}\left(x_1, x_2\right) & = \mathcal{A}\left\{\phi_n\left(x_1\right)\phi_m\left(x_2\right)\right\} \\ \Theta^{(S)}_{nm}\left(x_1, x_2\right) & = \mathcal{S}\left\{\phi_n\left(x_1\right)\phi_m\left(x_2\right)\right\} \end{cases}$$

y combinarlas adecuadamente de forma que la fdo global sea simétrica o antisimétrica según que las partículas constituyentes sean bosones o fermiones respectivamente. Dado que $\Theta^{(A)}_{nm}\left(x_1, x_2\right)$ es antisimétrica debe combinarse con una parte de espín simétrica en el caso de que las partículas sean fermiones y con una parte de espín antisimétrica si se trata de bosones. Las funciones $\Theta^{(A)}_{nm}\left(x_1, x_2\right)$ son simétricas y por tanto deben combinarse con funciones de espín simétricas o antisimétricas, según que las partículas sean fermiones o bosones. Escribamos de forma explícita las energías y las autofunciones correspondiente a los primeros niveles de energía. La energía más baja posible en el sistema es

$$E_{11} = 2e_0,$$

cuya fdo tiene una parte orbital de la forma

$$\Theta^{(S)}_{11}\left(x_1, x_2\right) = \phi_1\left(x_1\right)\phi_1\left(x_2\right).$$

Resulta imposible construir en este caso una fdo cuya parte orbital sea antisimétrica. Por lo tanto, si se tratase de un sistema formado por dos fermiones su parte de espín debería ser antisimétrica. Si por el contrario fuesen dos bosones tendríamos necesariamente una parte de espín simétrica. El siguiente nivel de energía es

$$E_{12} = 5e_0,$$

y dependiendo del espín (de la simetría de intercambio de Ξ^s) podemos tener partes espaciales

$$\Theta_{12}^{(A)}(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1(x_1)\phi_2(x_2) - \phi_1(x_2)\phi_2(x_1)),$$
$$\Theta_{12}^{(S)}(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1(x_1)\phi_2(x_2) + \phi_1(x_2)\phi_2(x_1)).$$

Substituyendo ϕ_1 y ϕ_2 por sus expresiones resulta que dentro de la caja ($|x| < \frac{a}{2}$)

$$\Theta_{11}^{(S)} = \frac{2}{a}\cos\frac{\pi x_1}{a}\cos\frac{\pi x_2}{a},$$

y

$$\Theta_{12}^{(S)} = -\frac{\sqrt{2}}{a}\left(\cos\frac{\pi x_1}{a}\sin\frac{\pi x_2}{a} + \cos\frac{\pi x_2}{a}\sin\frac{\pi x_1}{a}\right)$$
$$\Theta_{12}^{(A)} = -\frac{\sqrt{2}}{a}\left(\cos\frac{\pi x_1}{a}\sin\frac{\pi x_2}{a} - \cos\frac{\pi x_2}{a}\sin\frac{\pi x_1}{a}\right)$$

Si representamos las densidades de probabilidad

$$|\Phi(x_1, x_2)|^2,$$

asociadas a estas funciones aparece claramente la ■repulsión■ que experimentan las partículas del sistema cuando éste viene caracterizado por funciones orbitales antisimétricas. Como puede observarse en las figuras 3.6-3.8, en el caso de las soluciones simétricas, $\Theta_{11}^{(S)}$ y $\Theta_{12}^{(S)}$ el máximo o máximos se encuentran siempre sobre la recta $x_1 = x_2$, lo que indica que las dos partículas tienden a situarse juntas. Por el contrario, para la solución de tipo antisimétrico $\Theta_{12}^{(A)}$ los máximos están sobre la recta $x_1 = -x_2$, lo que demuestra que las dos partículas tienden a alejarse dentro de los límites impuestos por las paredes de la caja.

3.7. Problemas

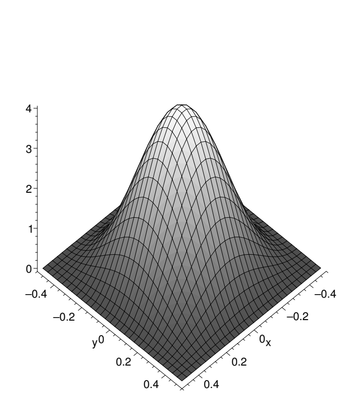
3.7.1. Enunciados

1. [A] Escriba en forma de determinante de SLATER las funciones de onda correspondientes a la configuración $(2p)^2$

   a) con $m_l = 2$ y $m_s = 0$ ($m_l = m_{l1} + m_{l2}$)

   b) con $m_l = 1$ y $m_s = 1$ ($m_s = m_{s1} + m_{s2}$)

2. [A] Escriba en forma de determinante de SLATER o como combinación lineal de determinantes de SLATER la función de onda asociada a $(1s, nlm)^3 X(l)$ con $m_s = 0$. Por ejemplo $(1s, 2pm)^3 P$.



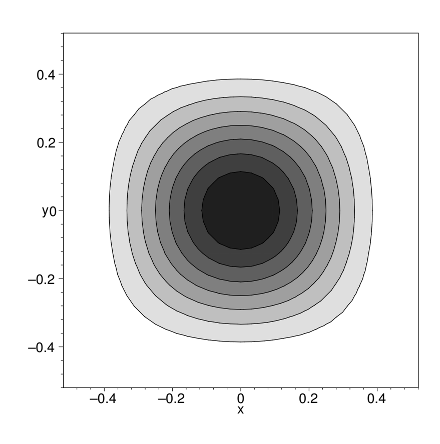


Figura 3.6.: Densidad de probabilidad asociada a $\Phi_{11}^{(S)}$ para $a = 1$. La partícula se mueve libremente desde $x = -\frac{1}{2}$ a $x = \frac{1}{2}$. La densidad de probabilidad alcanza su máximo cuando las dos partículas se encuentran juntas en el origen de coordenadas. La probabilidad de que las dos partículas estén separadas una distancia relativamente grande se hace cero rápidamente.

3. [A] Considere la siguiente configuración del átomo de Litio.

$$3s3p3d$$

(hiperexcitado: de hecho, está en el continuo). Construya fdo completamente antisimétricas que correspondan a $m_l = 1$ y $m_s = \frac{3}{2}$.

4. [A] Dos electrones se encuentran en el mismo estado de espín (esto implica que la fdo de espín del sistema es simétrica y, por tanto, que la fdo orbital es completamente antisimétrica). Si cada electrón está representado por un paquete gausiano de la forma

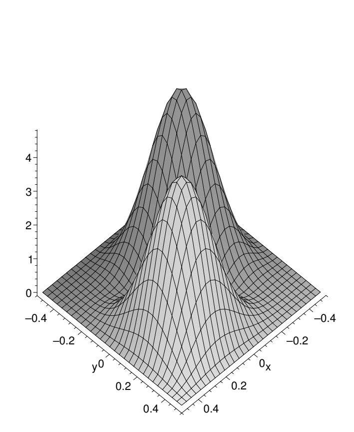
$$\begin{aligned} \phi_1 &= \left(\frac{\mu}{\sqrt{\pi}}\right)^{1/2} \exp -\frac{\mu^2(x-a)^2}{2}, \\ \phi_2 &= \left(\frac{\mu}{\sqrt{\pi}}\right)^{1/2} \exp -\frac{\mu^2(x+a)^2}{2}, \end{aligned}$$

es decir, uno centrado en $x = a$ y otro en $x = -a$.

a) Construya una fdo orbital convenientemente normalizada .

b) Si $\mu = 2A^{-1}$estime el valor de a para el que los efectos del principio de PAULI son despreciables.

5. [A] Consideremos un sistema formado por dos partículas idénticas, cada una de las



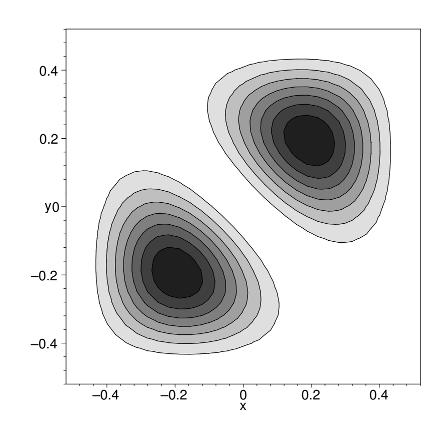


Figura 3.7.: Densidad de probabilidad correspondiente a $\Phi_{12}^{(S)}$ para $a = 1$. La partícula se mueve libremente desde $x = -\frac{1}{2}$ a $x = \frac{1}{2}$. La densidad de probabilidad tiene dos máximos situados sobre $y = x$, situación que corresponde a que las partículas se localicen juntas en dos puntos simétricos con respecto al centro de la caja.

cuales viene caracterizada por una fdo

$$\phi_m(\alpha) = \frac{\exp(im\alpha)}{\sqrt{2\pi}}, \ \alpha \in [0, 2\pi], \ m \in \mathrm{Z}.$$

Podemos tener tres posibilidades para la fdo del sistema, a saber: i) producto no simetrizado de las ϕ_m, $\Phi_{mn}^{(0)}$, ii) fdo completamente antisimétrica $\Phi_{mn}^{(-1)}$ y iii) fdo completamente simétrica $\Phi_{mn}^{(1)}$. Se pide que

a) Escriba estas fdo convenientemente normalizadas

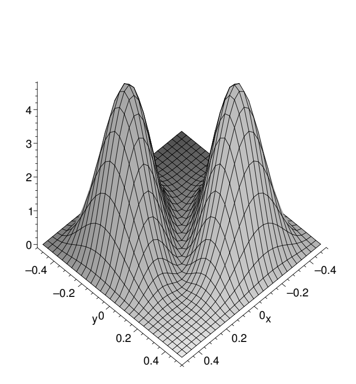
b) Calcule las densidades de probabilidad asociadas a estas fdo. ¿ En qué caso es mayor la prb. de encontrar al sistema en la configuración $\alpha_1 = \alpha_2$?.

c) Evalúe en los tres casos la separación media dada por $\left\langle (\alpha_1 - \alpha_2)^2 \right\rangle$.

6. [A] Dos electrones se encuentran en el mismo estado de espín y dentro de una caja unidimensional de paredes reflectantes perfectas, situadas en $x = \pm\frac{L}{2}$.Obtenga la energía del estado fundamental y escriba la fdo del mismo. Si en vez de electrones tuviesemos piones ¿cúal sería la energía del estado fundamental?.

3.7.2. Algunas soluciones

1.



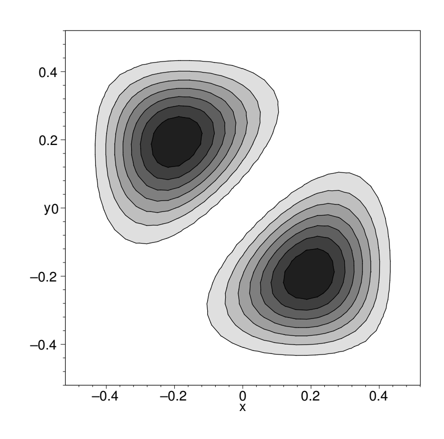


Figura 3.8.: Densidad de probabilidad asociada a $\Phi_{12}^{(A)}$ (fermiones) para $a = 1$. La partícula se mueve libremente desde $x = -\frac{1}{2}$ a $x = \frac{1}{2}$. Los dos máximos de la densidad de probabilidad están sobre la recta $y = -x$, lo que implica que las dos partículas se encuentran separadas y localizadas en puntos simétricos con respecto al centro.

a) Los dos $m_{li} = 1$ (de cada partícula) por ser el m_l total 2. Para el m_s, tenemos $m_{s1} = \frac{1}{2}$ y $m_{s2} = -\frac{1}{2}$ o bien $m_{s1} = -\frac{1}{2}$ y $m_{s2} = \frac{1}{2}$. La pregunta es cuántas fdo distintas podemos construir con estas posibilidades.

$$\begin{aligned} \phi_1 &= \varphi_{211}\left(\mathbf{r}_i\right)\chi_{\frac{1}{2}}^{(i)} \\ \phi_2 &= \varphi_{211}\left(\mathbf{r}_i\right)\chi_{-\frac{1}{2}}^{(i)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Phi_{m_l=2,m_s=0}\left(1,2\right) &= \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} \phi_1\left(1\right) & \phi_1\left(2\right) \\ \phi_2\left(1\right) & \phi_2\left(2\right) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} \varphi_{211}\left(\mathbf{r}_1\right)\chi_{\frac{1}{2}}^{(1)} & \varphi_{211}\left(\mathbf{r}_2\right)\chi_{\frac{1}{2}}^{(2)} \\ \varphi_{211}\left(\mathbf{r}_1\right)\chi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} & \varphi_{211}\left(\mathbf{r}_2\right)\chi_{-\frac{1}{2}}^{(2)} \end{vmatrix} \end{aligned}$$

Demostrar que esto tiene buen espín. Para ello debemos recordar cómo son las funciones de onda de dos partículas con buen espín. Vamos a desarrollar el determinante

$$\Phi_{m_l=2,m_s=0} = \varphi_{211}\left(\mathbf{r}_1\right)\varphi_{211}\left(\mathbf{r}_2\right)\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\chi_{\frac{1}{2}}^{(1)}\chi_{-\frac{1}{2}}^{(2)} - \chi_{-\frac{1}{2}}^{(1)}\chi_{\frac{1}{2}}^{(2)}\right)$$

Entre paréntesis está la fdo de espín cero, luego la respuesta es que sí. La forma más elegante de hacer esto es aplicar S^2 y S_z sobre la función de onda $\Phi_{\ldots}$ y comprobar que el espín está bien definido.

b) con $m_l = 1$ y $m_s = 1$. $m_{s1} = \frac{1}{2}$ y $m_{s2} = \frac{1}{2}$ mientras que para m_l hay opciones$1,0$ y $0,1$. El determinante es

$$\Phi_{m_l=1,m_s=1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} |211\rangle^1 \left|\frac{1}{2}\right\rangle^1 & |211\rangle^2 \left|\frac{1}{2}\right\rangle^2 \\ |210\rangle^1 \left|\frac{1}{2}\right\rangle^1 & |210\rangle^2 \left|\frac{1}{2}\right\rangle^2 \end{vmatrix}$$

Desarrollando el determinante

$$\begin{aligned} \Phi_{m_l=1,m_s=1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left|\frac{1}{2}\right\rangle^1 \left|\frac{1}{2}\right\rangle^2 \left(|211\rangle^1 |210\rangle^2 - |211\rangle^2 |210\rangle^1\right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} |1,1\rangle^{1,2} \left(|211\rangle^1 |210\rangle^2 - |211\rangle^2 |210\rangle^1\right) \end{aligned}$$

lo que demuestra que (contrariamente a lo habitual) este determinante tiene buen espín también.

4. Sistemas con pocos electrones

4.1. Introducción

Los electrones son una de las piezas básicas que constituyen casi toda la materia conocida. Son parte fundamental de átomos, moléculas y sólidos. También forman parte de sistemas poco habituales en la naturaleza que nos rodea como son los plasmas, o los aún más exóticos átomos y moléculas compuestos parcialmente por antipartículas. Existen además estructuras totalmente artificiales como son los agregados metálicos y <<quantum dots>>.

Si los átomos pueden considerarse como agregados de uno o más electrones y un núcleo, las moléculas por su parte son agregados de varios núcleos y electrones. Resulta imposible dar una definición de las moléculas o de los átomos más exóticos porque existen de muchos tipos. Quizá baste con dar como ejemplo el del positronio constituido por un electrón y un positrón o el de la molécula Ps^-, formada por dos electrones y un positrón. Lo que diferencia a estos sistemas de los otros que hemos enumerado es que pueden estar formados por un número relativamente pequeño de partículas. Los agregados y quantum dots contienen normalmente varios miles de electrones mientras que plasmas y sólidos son sistemas macroscópicos con un número de partículas del orden de N_A, el número de Avogadro.

La ■física■ de cada uno de estos sistemas es bastante diferente a la de los demás, es decir la forma de sus espectros, las escalas de energía involucradas, la forma de interaccionar con sondas externas, etc. son muy diferentes en cada caso. Precisamente por esto cada uno de ellos merece (o merecería) un tratamiento separado. Sin embargo, los métodos teóricos que se utilizan para estudiar átomos y moléculas muy ligeros son similares. Así, en un curso orientado no solo a la fenomenología, sino a la forma en que se aplica el formalismo de la mecánica cuántica parece razonable que puedan encontrarse en un mismo capítulo.

Actualmente existen métodos (numéricos) para atacar frontalmente estos sistemas ligéros y que permiten obtener soluciones muy precisas. De todas formas utilizaremos otros métodos, menos sofisticados pero más intuitivos, que son más adecuados para nosotros. Éstos se basan en la teoría de perturbaciones y en el método variacional

4.2. Átomo de Helio

4.2.1. Hamiltoniano no relativista para el He

Un átomo complejo o multielectrónico es un sistema formado por un cierto número $Z > 1$ de electrones y un núcleo con carga positiva Ze que interaccionan entre sí. Para

simplificar el problema hasta un nivel (casi) aceptable para este curso, supondremos que la interacción entre las partículas es puramente electrostática, que el núcleo es puntual y sin espín, y despreciaremos las correcciones relativistas. Además, como el núcleo es extraordinariamente pesado comparado con los electrones, admitiremos que su posición se confunde con la del centro de masas del sistema[1]. Esta aproximación es consistente con la adoptada previamente ya que sus efectos son como mucho comparables a las correcciones de estructura fina.

El He es el átomo multielectrónico más sencillo. Consta de un núcleo, formado por dos protones y dos neutrones (partícula α) y de dos electrones. En el sistema de coordenadas asociado al núcleo los dos electrones se mueven regidos por el siguiente hamiltoniano

$$H = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m_e} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|},$$

donde $\mathbf{r}_i$ y $\mathbf{p}_i$ representan la posición y momento lineal del i-esimo electrón con respecto al sr del núcleo, r_i es el módulo de $\mathbf{r}_i$ y m_e la masa del electrón. La carga del núcleo es evidentemente $Z = 2$, pero por razones que se harán evidentes al explicar la idea de apantallamiento es preferible escribirla de forma genérica como Z. De forma más esquemática tenemos

$$H = h\left(1\right) + h\left(2\right) + V\left(12\right),$$

con

$$\begin{aligned} h\left(i\right) &= \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{r_i}, \\ V\left(12\right) &= \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \end{aligned}$$

La ecS asociada a cada operador $h(i)$ ya ha sido estudiada y resuelta en FCI

$$\begin{aligned} h\left(i\right)\phi_a\left(i\right) &= e_a\phi_a\left(i\right), \\ e_a &= -\frac{\left(Z\alpha\right)^2 m_e c^2}{2n_a^2}, \\ \phi_a\left(i\right) &= \varphi_{n_a l_a m_a}\left(\mathbf{r}_i\right)\chi^{(i)}_{S_{zi}}, \end{aligned}$$

donde $n_a \in N^+$, las fdo orbitales son $\varphi_{nlm}\left(\mathbf{r}\right) = R_{nl}\left(r\right)Y^l_m\left(\Omega\right)$ y $\chi^{(i)}_{S_{zi}}$ es la fdo de espín de una partícula. Estas fdo satisfacen las relaciones de ortormalización habituales. Además, de acuerdo con la aproximación comentada más arriba, tomaremos $m_e = m$ con lo cual

$$\frac{\left(Z\alpha\right)^2 m_e c^2}{2} = \frac{\left(Z\alpha\right)^2 mc^2}{2} = Z^2E_I = 13.6Z^2eV,$$

y por tanto $e_a = -\dfrac{Z^2E_I}{n_a^2}$.

[1] Es preciso señalar que, en el caso de átomos complejos, un tratamiento como el que utilizamos en el átomo de hidrógeno, separando la coordenada del centro de masas, es más sofisticado y sólo practicable para átomos ligeros (Z pequeño).

Estas funciones y energías son los pilares básicos a partir de los cuales iremos obteniendo autofunciones y autoenergías cada vez más exactas para el átomo de He.

4.2.2. Aproximación de partícula independiente

Admitiremos en primera aproximación que los electrones no se ■ven■ entre sí, es decir, tomamos $V(1,2) = 0$. De esta manera encontramos inmediatamente soluciones aproximadas que posteriormente refinaremos mediante teoría de perturbaciones o el método variacional. En esta aproximación

$$H = h(1) + h(2)\,,$$

es decir, se trata de un hamiltoniano a un cuerpo y como los electrones son fermiones, las autofunciones del mismo serán funciones completamente antisimétricas construidas a partir de las fdos de una partícula introducidas previamentes. Por su parte las autoenergías serán sumas de las energías e_a de una partícula.

$$\mathrm{H}\Phi_{ab}^{(A)} = -\left(\frac{1}{n_a^2} + \frac{1}{n_b^2}\right) Z^2 E_I \Phi_{ab}^{(A)} = E_{n_a n_b} \Phi_{ab}^{(A)}.$$

Dado que hemos despreciado el espín del núcleo, el espín total del átomo coincide con la suma del espín de los electrones $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$. Además, el espín total es un buen número cuántico ya que el hamiltoniano propuesto conmuta con el mismo. Por lo tanto sus autofunciones vendrán etiquetadas por s, y como $s_i = 1/2$ sólo podemos tener niveles con espín $s = 0$ y $s = 1$. Las fdos correspondientes son

$$\Xi_{s=0}^{m_s=0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\chi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{-\frac{1}{2}}^{(2)} - \chi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{\frac{1}{2}}^{(2)} \right),$$

que es completamente antisimétrica, y

$$\Xi_{m_s}^{s=1} = \begin{cases} \chi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{\frac{1}{2}}^{(2)} & m_s = 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\chi_{\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{-\frac{1}{2}}^{(2)} + \chi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{\frac{1}{2}}^{(2)} \right) & m_s = 0 \\ \chi_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \chi_{-\frac{1}{2}}^{(2)} & m_s = -1 \end{cases}$$

que son simétricas bajo el intercambio de etiquetas.

Las fdos de espín deben combinarse con una parte espacial que tenga simetría de intercambio adecuado, de manera que la fdo global sea totalmente antisimétrica. El momento angular orbital total también coincide con el de los dos electrones $\mathbf{L} = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2$, y como antes, el hamiltoniano conmuta con este operador. Así, la parte orbital de la fdo vendrá etiquetada por los números cuánticos correspondientes l y m_l, que pueden tomar los siguientes valores: $l \in \{|l_a - l_b| \dots l_a + l_b\}$ y $m_l = m_{l_a} + m_{l_b}$. Las fdos orbitales son de la forma

$$\Theta^l_{n_a l_a n_b l_b; m_l}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \mathcal{U}\left\{\sum_{m_{l_a}, m_{l_b}} \langle l_a m_{l_a} l_b m_{l_b} | l m_l\rangle \, \varphi_{n_a l_a m_{l_a}}(\mathbf{r}_1)\varphi_{n_b l_b m_{l_b}}(\mathbf{r}_s)\right\}.$$

donde $\mathcal{U}$ es el operador de simetrización o antisimetrización, según convenga

$$\mathcal{U} = \begin{cases} \mathcal{S} & = \dfrac{1 + \mathrm{P}_{12}}{\sqrt{2}}, \\ \mathcal{A} & = \dfrac{1 - \mathrm{P}_{12}}{\sqrt{2}}. \end{cases}$$

Cuando $l_a = 0$ resulta que $l = l_b$ y $m_l = m_{l_b}$. En este caso particular $\langle 00 l_b m_{l_b} | l m_l\rangle = 1$ y por tanto

$$\Theta^l_{n_a n_b; m_l}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \mathcal{U}\left\{\varphi_{n_a 00}(\mathbf{r}_1)\varphi_{n_b l m_l}(\mathbf{r}_s)\right\} = \begin{cases} \dfrac{1}{\sqrt{2}}\left(\varphi_{n_a 00}(\mathbf{r}_1)\,\varphi_{n_b l m_l}(\mathbf{r}_2) + \varphi_{n_a 00}(\mathbf{r}_2)\,\varphi_{n_b l m_l}(\mathbf{r}_1)\right), \\ \dfrac{1}{\sqrt{2}}\left(\varphi_{n_a 00}(\mathbf{r}_1)\,\varphi_{n_b l m_l}(\mathbf{r}_2) - \varphi_{n_a 00}(\mathbf{r}_2)\,\varphi_{n_b l m_l}(\mathbf{r}_1)\right). \end{cases}$$

Los distintos niveles de energía se obtienen dando valores sucesivos a n_a y n_b. El nivel fundamental corresponde a $n_a = n_b = 1$, su energía es $E_{11} = -2Z^2 E_I = -108.8eV$ y su función de onda viene dada por

$$\Phi^{(A)}_{11} = \varphi_{100}(\mathbf{r}_1)\,\varphi_{100}(\mathbf{r}_2)\,\Xi^{s=0}_{m_s=0}.$$

Dado que $n_a = n_b$ la parte espacial es obligatoriamente simétrica y en consecuencia la fdo de espín antisimétrica, lo cual conduce a que el estado fundamental del He tiene espín $s = 0$. Por lo que al momento orbital se refiere como en este caso $l_a = l_b = 0$, resulta que $l = 0$ y $m_l = 0$. Así, el nivel fundamental contiene un único estado con momento angular orbital $l = 0$ y espín $s = 0$. El siguiente valor permitido de la energía es

$$E_{12} = -5E_I = -68.0eV,$$

corresponde a $n_a = 1$, $n_b = 2$, para el que podemos construir las siguientes fdos

$$\begin{aligned} \Phi^{(A)}_{12} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\varphi_{100}(\mathbf{r}_1)\,\varphi_{2lm_l}(\mathbf{r}_2) + \varphi_{100}(\mathbf{r}_2)\,\varphi_{2lm_l}(\mathbf{r}_1)\right)\Xi^{s=0}_{m_s=0}, \\ \Phi^{(A)'}_{12} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\varphi_{100}(\mathbf{r}_1)\,\varphi_{2lm_l}(\mathbf{r}_2) - \varphi_{100}(\mathbf{r}_2)\,\varphi_{2lm_l}(\mathbf{r}_1)\right)\Xi^{s=1}_{m_s=-1,0,1}. \end{aligned}$$

Es evidente que este nivel sí está degenerado ya que contiene estados con $s = 0$ y $s = 1$. Además, $l \in \{|l_a - l_b| \dots l_a + l_b\} = \{l_b\}$ y $m = m_a + m_b = m_b$ ya que $l_1 = 0$. Como en el nivel $n_b = 2$ de un átomo hidrogenoide $l_b \in \{0, 1\}$, el correspondiente nivel del He posee subniveles con $l \in \{0, 1\}$ y $s \in \{0, 1\}$.

Para denotar de forma sencilla los niveles del He que vamos construyendo, se introduce una generalización de la notación espectroscópica utilizada en FCI que consiste en etiquetarlos del siguiente modo

$$\left(n_a x\left(l_a\right) n_b x\left(l_b\right)\right)^{2s+1} X\left(l\right),$$

donde n_a y n_b son los niveles de una partícula en los que se encuentran los electrones, $x\left(l_a\right)$ es la etiqueta correspondiente al momento angular l_a de cada electrón y $X\left(l\right)$ es la etiqueta asociada al momento angular total. El paréntesis situado delante de la etiqueta asociada al momento orbital total se denomina *configuración electrónica* del átomo. Los subniveles[2] caracterizados por una configuración electrónica y valores bien definidos de l y s reciben el nombre de *términos espectrales*. En esta notación el estado fundamental es

$$\left(1s1s\right)^1 S,$$

esto es, un estado formado por dos estados $1s$ de un átomo hidrogenoide acoplados a $l = 0$ y a $s = 0$. De forma más compacta escribimos $\left(1s^2\right)^1 S$. El segundo nivel contiene los siguientes subniveles[3]

$$\begin{array}{c}\left(1s2s\right)^{1,3} S,\\ \left(1s2p\right)^{1,3} P.\end{array}$$

Los siguientes niveles corresponden todos a $n_a = 1, n_b = 3, 4, \ldots$ Todos ellos forman parte del espectro discreto del He. Por ejemplo los subniveles asociados a $n_a = 1, n_b = 3$ son

$$\begin{array}{c}\left(1s3s\right)^{1,3} S,\\ \left(1s3p\right)^{1,3} P,\\ \left(1s3d\right)^{1,3} D.\end{array}$$

La energía de ionización del He es aquélla que debemos proporcionar al sistema de forma que desliguemos uno de los electrones. Es evidente que el estado de menor energía en el que uno de los electrones no se encuentra ligado al núcleo corresponde al límite $n_a = 1, n_b \to \infty$. El electrón se encuentra infinitamente alejado del núcleo y con energía cinética nula. Entonces [4]

$$E_I(\mathrm{He}) = E_{1\infty} - E_{11} = Z^2 E_I = 54.4eV.$$

[2] En la aproximación de partícula independiente estos términos se encuentran degenerados y por ello hablamos de subniveles. Al introducir la repulsión entre los electrones la degeneración se rompe y pasan a ser niveles diferenciados energéticamente.

[3] En la nomenclatura típica de la física atómica, estos subniveles formados por estados degenerados que poseen buen l y s (a veces buen j) se llaman términos espectrales.

[4] Nótese que esta energía es correcta salvo por pequeñas modificaciones relativistas aunque no estamos considerando la interacción entre electrones. El efecto de ésta es nulo una vez que hemos alejado suficientemente uno de los electrones.

(http://fig.alqua.org)

Figura 4.1.: Niveles de energía experimentales del He desglosados según momento angular orbital y agrupados en estados de espín $s = 0$ (Parahelio) y $s = 1$ (Ortohelio).

Espectro del Helio				
Configuración	Término	E (Exp.)		E (Teor.)
		(cm^{-1})	(eV)	(eV)
$1s^2$	^3S	-	-	-54.4
	^1S	-198311	-24.58	
$1s2s$	^3S	-38461	-4.77	
	^1S	-32039	-3.97	-13.6
$1s2p$	^3P	-29230	-3.62	
	^1P	-27182	-3.37	
$1s3s$	^3S	-15080	-4.77	
	^1S	-13452	-1.67	
$1s3p$	^3P	-12752	-1.58	-6.04
	^1P	-12107	-1.50	
$1s3d$	^3D	-12215	-1.51	
	^1D	-12211	-1.51	

Cuadro 4.1.: Expectro experimental del He. Comparación con los resultados teóricos en la aproximación de partícula independiente.

Como la energía de excitación de los niveles con $n_a > 1$ es superior a $E_I(He)$ se trata en todos los casos de resonancias pertencientes al espectro contínuo.

Antes de comparar nuestras predicciones vamos a desplazar el cero de energías de modo que el nivel en que el átomo ioniza tenga exactamente energía cero. Esto equivale a sumar una cantidad $Z^2 E_I$ a todas las energías anteriores, es decir, la energía de un término espectral vendrá dada en la aproximación actual por

$$E_{1n;ls} = E_{1n} = -\frac{Z^2 E_I}{n^2}.$$

En el cuadro 4.1 apreciamos inmediatamente algunas coincidencias cualitativas entre teoría y experimento e importantes discrepancias. Entre las primeras cabe destacar, por ejemplo

1. Sólo aparecen estados con espines $s = 0$ y $s = 1$, o sea tripletes y singletes de espín.

2. El estado fundamental no está degenerado y posee momento angular orbital $l = 0$

y espín $s = 0$.

3. Cualitativamente, el orden en que van apareciendo los distintos grupos de (sub)niveles es correcto.

y entre las segundas citaremos

1. La enorme diferencia entre el valor predicho para la energía del estado fundamental $E_{EF} = E_{11;00} = -54.4eV$ y el valor experimental $E_{EF}^{(Exp.)} = -24.58eV$. Para los restantes niveles las diferencias se reducen progresivamente, aunque para los primeros siguen siendo importantes.

2. Se predicen degeneraciones que no se observan exactamente. De todas formas existen grupos de niveles próximos en energía

Dado que los efectos relativistas son siempre muy pequeños y que los resultados teóricos se aproximan a los experimentales a medida que los dos electrones se alejan, es decir cuando n_b crece, sólo cabe asociar las discrepancias que se observan (valor de la energía, degeneraciones, etc.) a la repulsión electrostática entre los electrones que ha sido despreciada.

4.2.3. Efectos de la repulsión electrón-electrón

Podemos refinar nuestras predicciones incorporando la interacción entre los electrones como una perturbación a la interacción atractiva de los mismos con el núcleo. Haremos los cálculos con mucho detalle para el estado fundamental y de forma meramente descriptiva para los estados excitados.

Estado fundamental

Estimemos primero la magnitud de la interacción entre los electrones por comparación a la que existe entre electrón y núcleo. Si suponemos que la distancia típica entre los electrones es del orden de la distancia electrón-núcleo, a_0/Z, tenemos

$$\left\langle \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right\rangle \approx \left\langle \frac{e^2}{r_i} \right\rangle = \frac{1}{Z} \left\langle \frac{Ze^2}{r_i} \right\rangle = \frac{1}{2} \left\langle \frac{2e^2}{r_i} \right\rangle.$$

Por tanto la repulsión culombiana entre los dos electrones es del orden de la mitad de la interacción electrón–núcleo. A pesar de que es del mismo orden de magnitud de la interacción electron-núcleo vamos a utilizar teoría de perturbaciones para modificar E_{EF}. A primer orden

$$\Delta E_{EF} = \left\langle \Phi_{11}^{(A)} \left| V(12) \right| \Phi_{11}^{(A)} \right\rangle = \iint d1d2\, \Phi_{11}^{(A)*}(1,2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \Phi_{11}^{(A)}(1,2),$$

y recordando que

$$\Phi_{11}^{(A)}(1,2) = \varphi_{100}(\mathbf{r}_1)\, \varphi_{100}(\mathbf{r}_2)\, \Xi_{m_s=0}^{s=0},$$

y que $\left\langle \Xi^{s=0}_{m_s=0} | \Xi^{s=0}_{m_s=0} \right\rangle = 1$, se tiene

$$\Delta E_{EF} = \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \varphi^*_{100}(\mathbf{r}_1)\, \varphi^*_{100}(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_{100}(\mathbf{r}_1)\, \varphi_{100}(\mathbf{r}_2)$$
$$= e^2 \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \left|\varphi_{100}(\mathbf{r}_1)\right|^2 \left|\varphi_{100}(\mathbf{r}_2)\right|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|},$$

integral que representa la interacción electrostática entre las densidades de carga asociadas a los electrones. Para avanzar con rapidez en la resolución de estas integrales se utiliza habitualmente la siguiente expresión

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2k+1} \frac{(r_<)^k}{(r_>)^{k+1}} \sum_{q=-k}^{k} (-1)^q\, Y^k_{-q}(\Omega_1)\, Y^k_q(\Omega_2),$$

donde $r_< = \text{mín}(r_1, r_2)$ y $r_> = \text{máx}(r_1, r_2)$, los ángulos sólidos son $\Omega_i = (\theta_i, \varphi_i)$ y donde la convergencia en k está *garantizada* por el cociente $\frac{(r_<)^k}{(r_>)^{k+1}}$. Este tipo de expresiones reciben el nombre de desarrollos en ondas parciales ya que expresamos una función que depende de la diferencia $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ como una suma de productos de funciones de una partícula con buen momento angular. Cada sumando corresponde a funciones con momento angular orbital k y tercera componente $\pm q$. Para visualizar mejor esta idea supongamos que $r_1 > r_2$ y reescribamos el desarrollo como

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^{k} (-1)^q \left(\frac{1}{r_1^{k+1}} Y^k_{-q}(\Omega_1) \right) \left(r_2^k Y^k_q(\Omega_2) \right).$$

Aunque la serie anterior es infinita sólo contribuye un número finito de términos al valor de la integral. En efecto,

$$\Delta E_{EF} = e^2 \int_0^{\infty} dr_1\, r_1^2 \int_0^{\infty} dr_2\, r_2^2 \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \left|\varphi_{100}\right|^2 \left|\varphi_{100}\right|^2 \times$$
$$\times \sum_{k=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2k+1} \frac{(r_<)^k}{(r_>)^{k+1}} \sum_{q=-k}^{k} (-1)^q\, Y^k_{-q}(\Omega_1)\, Y^k_q(\Omega_2).$$

Estas integrales factorizan en partes radial y angular. Así

$$\Delta E_{EF} = e^2 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2k+1} \int_0^{\infty} dr_1\, r_1^2 R^2_{10}(r_1) \int_0^{\infty} dr_2\, r_2^2 R^2_{10}(r_2) \frac{(r_<)^k}{(r_>)^{k+1}} \times$$
$$\times \sum_{q=-k}^{k} (-1)^q \int d\Omega_1 Y^{0*}_0(\Omega_1)\, Y^k_{-q}(\Omega_1)\, Y^0_0(\Omega_1) \int d\Omega_2 Y^{0*}_0(\Omega_2)\, Y^k_{-q}(\Omega_2)\, Y^0_0(\Omega_2)$$

Las integrales angulares se resuelven facilmente si tenemos en cuenta que $Y_0^0(\Omega_1) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$, de manera que

$$\int d\Omega Y_0^{0*} Y_{-q}^k Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int d\Omega Y_0^{0*} Y_{-q}^k = \frac{\delta_{k0}\delta_{q0}}{\sqrt{4\pi}},$$

con lo que se llega a

$$\begin{aligned} \Delta E_{EF} &= e^2 \int_0^\infty dr_1 r_1^2 R_{10}^2(r_1) \int_0^\infty dr_2 r_2^2 R_{10}^2(r_2) \frac{(r_<)^0}{(r_>)^1} \\ &= e^2 \left\{ \int_0^\infty dr_1 r_1^2 R_{10}^2(r_1) \int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 R_{10}^2(r_2) \frac{1}{r_1} + \int_0^\infty dr_1 r_1^2 R_{10}^2(r_1) \int_{r_1}^\infty dr_2 r_2^2 R_{10}^2(r_2) \frac{1}{r_2} \right\}. \end{aligned}$$

Ahora, usando que

$$R_{10}(r) = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}},$$

y llamando $\zeta = \frac{2Z}{a_0}$ tenemos

$$\Delta E_{EF} = 16e^2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^6 \left[\int_0^\infty dr_1 r_1 e^{-\zeta r_1} \int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 e^{-\zeta r_2} + \int_0^\infty dr_1 r_1^2 e^{-\zeta r_1} \int_{r_1}^\infty dr_2 r_2 e^{-\zeta r_2} \right].$$

Los dos sumandos que aparecen en el corchete anterior dan lugar al mismo resultado $\frac{5}{8\zeta^5}$, y por tanto

$$\Delta E_{EF} = 16e^2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^6 \frac{5}{4\zeta^5} = \frac{5}{4} Z E_I,$$

con lo cual

$$E_{11;00} = E_{11} + \Delta_{EF} = -Z^2 E_I + \Delta E_{EF} = -20.4eV.$$

Este resultado debe compararse con el valor experimental $E_{EF}^{(Exp.)} = -24.58eV$. Utilizando ordenes superiores de la teoría de perturbaciones podemos mejorar la concordancia con el resultado experimental, pero el camino a seguir es aplicar el método variacional. Volveremos sobre esta cuestión tras estudiar los estados excitados.

Estados excitados: regla de Hund

Estudiemos el efecto que la repulsión electrostática entre los electrones tiene sobre los niveles excitados. Lo haremos de forma cualitativa sin resolver explícitamente las

integrales que aparecen[5]. Cuando $n_a = 1$ y $n_b = n > 1$ tenemos varios subniveles caracterizados por l y s y la corrección de la energía viene dada por

$$\Delta E_{1n;ls} = \iint d1d2\, \Phi^{(A)*}_{1n;ls}(1,2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \Phi^{(A)}_{1n,ls}(1,2),$$

con

$$\Phi^{(A)}_{1n,ls} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\varphi_{100}(\mathbf{r}_1)\varphi_{nlm}(\mathbf{r}_2) \pm \varphi_{100}(\mathbf{r}_2)\varphi_{nlm}(\mathbf{r}_1)\right) \Xi^s_{m_s},$$

donde el signo + va asociado con $s = 0$ (parte espacial simétrica y de espín antisimétrica) y el signo $-$ con $s = 1$ (función espacial antisimétrica y de espín simétrica), de modo que la función en su conjunto sea antisimétrica. Desarrollando tenemos

$$\begin{aligned}\Delta E_{1n;ls} &= \iint d1d2\, \Phi^{(A)*}_{1n,ls}(1,2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \Phi^{(A)}_{1n,ls}(1,2) \\ &= \frac{e^2}{2} \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \left(\varphi_{100}(\mathbf{r}_1)\varphi_{nl0}(\mathbf{r}_2) \pm \varphi_{100}(\mathbf{r}_2)\varphi_{nl0}(\mathbf{r}_1)\right)^* \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \times \\ &\times \left(\varphi_{100}(\mathbf{r}_1)\varphi_{nl0}(\mathbf{r}_2) \pm \varphi_{100}(\mathbf{r}_2)\varphi_{nl0}(\mathbf{r}_1)\right),\end{aligned}$$

Para obtener esta expresión hemos utilizado que:

1. La interacción no depende del espín de manera que podemos reducir la parte de espín y queda sólo la integración en las coordenadas espaciales.
2. El resultado de la integral no depende de m porque el hamiltoniano (en este caso, la perturbación $\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$) conmuta con todas las componentes del momento angular. Por esa razón hemos elegido como valor arbitrario $m = 0$.

Prosiguiendo con el cálculo

$$\begin{aligned}\Delta E_{1n,ls} &= e^2 \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \left|\varphi_{100}(\mathbf{r}_1)\right|^2 \left|\varphi_{nl0}(\mathbf{r}_2)\right|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \\ &\pm e^2 \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \varphi^*_{100}(\mathbf{r}_1)\varphi^*_{nl0}(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_{100}(\mathbf{r}_2)\varphi_{nl0}(\mathbf{r}_1),\end{aligned}$$

expresión que se escribe de forma compacta como como suma $(s = 0)$/diferencia$(s = 1)$ de dos integrales:

$$\Delta E_{1n;ls} = J_{nl} + (1 - 2s)K_{nl},\ s = 0, 1,$$

donde

[5] El problema 5 resuelve de forma aproximada estas integrales.

$$J_{nl} = e^2 \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \left|\varphi_{100}(\mathbf{r}_1)\right|^2 \left|\varphi_{nl0}(\mathbf{r}_2)\right|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|},$$
$$K_{nl} = e^2 \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \varphi^*_{100}(\mathbf{r}_1)\varphi_{nl0}(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}\varphi_{100}(\mathbf{r}_2)\varphi^*_{nl0}(\mathbf{r}_2).$$

Por lo tanto la corrección consta de dos términos diferentes:

1. El primero representa la repulsión electrostática entre las densidades de carga de los electrones. A esta integral se la conoce con el nombre de *término directo.*

2. La segunda integral, denominada término de intercambio, no tiene una interpretación clásica sencilla y es consecuencia directa del principio de exclusión. El origen de este término se encuentra en la simetría de intercambio de la fdo lo cual justifica su nombre. Tal como puede observarse en su definición, esta integral depende (además de la perturbación) del overlap de las funciones φ_{100} y φ_{nl0}.

La energía de todos los estados del átomo de helio se escribe de esta forma con la excepción de los casos en que $n_a = n_b$, casos en los que sólo contribuye la integral directa. Ahora bien, de todos estos estados con $n_a = n_b$, sólo el fundamental forma parte del espectro discreto mientras que los demás corresponden a resonancias del continuo. Así, $\Delta E_{11,00} = \Delta E_{EF} = J_{00}$.

La integral directa J_{nl} es siempre positiva ya que el integrando correspondiente es una cantidad definida positiva. Por lo tanto su efecto fundamental es reducir la atracción entre los electrones y el núcleo atómico (reduce la energía con la que los electrones están ligados al núcleo). Otro hecho (esta vez no obvio) es que el valor de la integral directa decrece con el valor del numero cuántico principal n, que para n dado crece ligeramente con l.

Aunque no se puede deducir directamente sin un cálculo explícito, las integrales K_{nl} toman valores positivos, menores que los de J_{nl} y decrecientes con n. Ahora bien, estas integrales intervienen con signo negativo en el caso de niveles con espín $s = 1$ y con signo positivo en el de niveles con espín $s = 0$. Así, para una configuración y l dados, los niveles con $s = 1$ tienen menor energía que aquellos con $s = 0$. Este hecho se conoce en la literatura con el nombre de regla de Hund. En concreto, la diferencia de energía entre estos niveles viene dada por $2K_{nl}$.

Justificación cualitativa de los resultados: apantallamiento

Con el objetivo de obtener una explicación cualitativa de los resultados anteriores intentemos describir como son las densidades de carga asociadas a los dos electrones. La figura 4.3 muestra que la densidad de probabilidad (y por tanto de carga) asociada al segundo electrón tiende a situarse fuera de la región que ocupa el primero a medida que crece el número cuántico n. Es decir, la fdo del segundo electrón penetra cada vez menos en la zona donde es muy probable encotrar al electron $1s$ según crece n, y por ello la interacción entre las dos densidades de carga decrece a medida que el segundo electrón se situa en niveles superiores. Además, para n dado la repulsión electrostática entre los

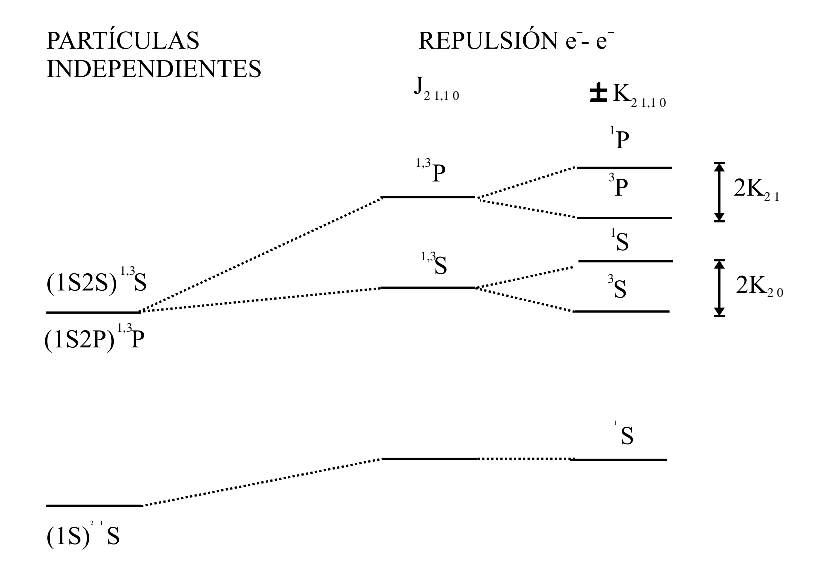


Figura 4.2.: Esquema cualitativo de los efectos de la repulsión $e^- - e^-$ sobre las energías de los términos espectrales $(1s^2)^1S$, $(1s2s)^{1,3}S$ y $(1s2p)^{1,3}P$ obtenidas en la aproximación de partícula independiente.

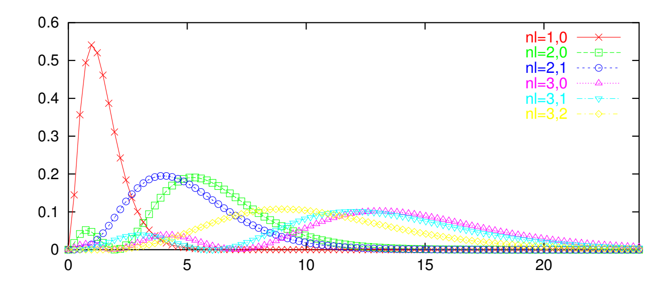


Figura 4.3.: Densidades de probabilidad radial correspondientes a los niveles $1s$, $2s$, $2p$ de un átomo hidrogenoide.

dos electrones crece ligeramente con l debido a que la distribución de carga del segundo electrón está globalmante más cerca de la del electrón $1s$ cuanto mayor es l. Estos hechos permiten explicar porque el valor de J_{nl} se reduce con n, y así las discrepancias entre los resultados experimentales y la aproximación de partículas no interactuantes se reducen a medida que consideramos niveles superiores. También permite explicar cualitativamente porque dentro de cada nivel n los subniveles están menos ligados cuanto mayor es l.

La discusión precedente puede expresarse de forma alternativa en función de los conceptos de apantallamiento y carga efectiva. A medida que la densidad de carga del electrón externo se aleja del núcleo según crece n, el electrón interior apantalla de forma más eficaz la carga nuclear. Podemos pensar que el electrón exterior ■viese■ una carga $Z_{ef} \leq Z = 2$. Entonces la energía de ligadura del término espectral sería

$$E_{1n;ls} = E_{1n} = -\frac{(Z_{ef})^2 E_I}{n^2} > -\frac{Z^2 E_I}{n^2},$$

(http://fig.alqua.org)

Figura 4.4.: Comparación del espectro del átomo de Helio (izquierda) desglosado según n y l con los nivéles del hidrógeno. El cero de energía es distinto en los dos casos y corresponde a la energía del átomo ionizado. Woodgate pag. 85

De alguna manera hemos incorporado el efecto de los términos directo y de intercambio en una carga efectiva Z_{ef}. Resulta fácil concluir que cuanto más se aleje el segundo electrón más efectivo será el apantallamiento, esto es

$$Z_{ef} \longrightarrow 1, \quad n \longrightarrow \infty,$$

y por lo tanto las energías de los niveles del He deben tomar valores cada vez más similares a las del átomo de hidrógeno según crece n. Este hecho se aprecia claramente en la figura 4.4.

El origen de la regla de Hund se encuentra en que las fdos con espín $s = 0$ y $s = 1$ tienen partes espaciales con simetría de intercambio distinta. Dado que las fdo de los niveles con $s = 1$ tienen su parte espacial antisimétrica, los dos electrones se encuentran más separados (3.6) que en los niveles con $s = 0$ donde la parte orbital es simétrica bajo intercambio. Precisamente por esta razón la repulsión electrostática que experimentan los dos electrones es mayor en este segundo caso, y por tanto, los niveles con $s = 0$ (a igual configuración y valor de l) se encuentran menos ligados.

4.2.4. Aplicación del método variacional

Hemos visto en la sección 4.2.3 que existe una cierta discrepancia entre el valor experimental de la energía del estado fundamental y la predicción teórica obtenida en un cálculo de teoría de perturbaciones a primer orden. En lugar de utilizar ordenes superiores de la teoría de perturbaciones podemos mejorar nuestra predicción utilizando el método variacional. La utilización de este método implica proponer una familia de fdos de prueba. Para ello tendremos en cuenta los siguientes hechos:

1. La fdo $\Phi_{11,00}$ da lugar a una energía aceptable cuando se tiene en cuenta la repulsión electrostática entre los electrones.

2. Dicha repulsión puede explicarse en términos del apantallamiento de la carga nuclear inducido por el electrón interno.

Por ello proponemos una familia de soluciones de la forma

$$\Phi_v(Q; 1, 2) = \varphi_{100}\left(Q;\, \mathbf{r}_1\right) \varphi_{100}\left(Q\, \mathbf{r}_2\right) \Xi^{s=0}_{m_s=0},$$

donde

$$\varphi_{100}\left(Q;\,\mathbf{r}\right)=\frac{2}{\sqrt{4\pi}}\left(\frac{Q}{a_0}\right)^{3/2}\exp\left\{-\frac{Qr}{a_0}\right\},$$

es la fdo del estado fundamental de un átomo hidrogenoide con carga Q. Si $Q=Z$ esta fdo coincide con la del único electrón del ion He^+ y por tanto con la que hemos utilizado en el cálculo perturbativo. Por ello $\varphi_{100}\left(Q;\,\mathbf{r}\right)$ satisface que

$$\left(\frac{p^2}{2m}-\frac{Qe^2}{r}\right)\varphi_{100}\left(Q;\,\mathbf{r}\right)=-Q^2E_I\varphi_{100}\left(Q;\,\mathbf{r}\right).$$

El parámetro que barre la familia de fdos propuestas es la carga efectiva Q y el funcional de la energía se reduce, en realidad, a una función de dicho parámetro.

$$E[Q]=\iint d1d2\Phi_v^*(Q;1,2)\mathrm{H}\Phi_v(Q;1,2).$$

Como el hamiltoniano no depende del espín la integral anterior puede desarrollarse como

$$E[Q]=\iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2\varphi_{100}^*\left(Q;\,\mathbf{r}_1\right)\varphi_{100}^*\left(Q;\,\mathbf{r}_2\right)\left(\frac{\mathrm{p}_1^2}{2m}-\frac{Ze^2}{r_1}+\frac{\mathrm{p}_2^2}{2m}-\frac{Ze^2}{r_2}+\frac{e^2}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|}\right)\varphi_{100}\left(Q;\,\mathbf{r}_1\right)\varphi_{100}\left(Q\right.$$

Vamos a separar el cálculo de la integral en tres partes,

1.

$$\begin{aligned}I_1&=\iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2\varphi_{100}^*\left(Q;\,\mathbf{r}_1\right)\varphi_{100}^*\left(Q;\,\mathbf{r}_2\right)\left(\frac{\mathrm{p}_1^2}{2m}-\frac{Ze^2}{r_1}\right)\varphi_{100}\left(Q;\,\mathbf{r}_1\right)\varphi_{100}\left(Q;\,\mathbf{r}_2\right)\\&=\int d\mathbf{r}_1\varphi_{100}^*\left(Q;\,\mathbf{r}_1\right)\left(\frac{\mathrm{p}_1^2}{2m}-\frac{Ze^2}{r_1}\right)\varphi_{100}\left(Q;\,\mathbf{r}_1\right)\int d\mathbf{r}_2\varphi_{100}^*\left(Q;\,\mathbf{r}_2\right)\varphi_{100}\left(Q;\,\mathbf{r}_2\right).\end{aligned}$$

pero

$$\begin{aligned}\left(\frac{p^2}{2m}-\frac{Ze^2}{r}\right)\varphi_{100}\left(Q;\,\mathbf{r}\right)&=\left(\frac{p^2}{2m}-\frac{Qe^2}{r}\right)\varphi_{100}\left(Q;\,\mathbf{r}\right)+\frac{\left(Q-Z\right)e^2}{r_1}\varphi_{100}\left(Q;\,\mathbf{r}\right)\\&=-Q^2E_I\varphi_{100}\left(Q;\,\mathbf{r}\right)+\frac{\left(Q-Z\right)e^2}{r_1}\varphi_{100}\left(Q;\,\mathbf{r}\right),\end{aligned}$$

y teniendo en cuenta que

$$\begin{aligned}\int d\mathbf{r}_2\varphi_{100}^*\left(Q;\,\mathbf{r}_2\right)\varphi_{100}\left(Q;\,\mathbf{r}_2\right)&=1,\\\int d\mathbf{r}_2\varphi_{100}^*\left(Q;\,\mathbf{r}_2\right)\frac{1}{r_1}\varphi_{100}\left(Q;\,\mathbf{r}_2\right)&=\frac{Q}{a_0},\end{aligned}$$

obtenemos que

$$I_1 = -Q^2 E_I + e^2 (Q - Z) \frac{Q}{a_0} = -\left(2QZ - Q^2\right) E_I,$$

donde hemos utilizado que $\frac{e^2}{a_0} = 2E_I$

2. Análogamente se tiene que $I_2 = I_1 = -\left(2QZ - Q^2\right) E_I$

3. El cálculo de la integral asociada al término repulsivo es idéntico al que hicimos en la sección 4.2.3 salvo por la substitución de Z por Q. Así tenemos

$$I_3 = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \varphi^*_{100} (Q; \mathbf{r}_1) \varphi^*_{100} (Q; \mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_{100} (Q; \mathbf{r}_1) \varphi_{100} (Q; \mathbf{r}_2) = \frac{5}{4} Q E_I.$$

Reuniendo las tres contribuciones tenemos que la energía en función de la carga efectica Q es

$$E[Q] = -\left(2\left(2QZ - Q^2\right) - \frac{5}{4}Q\right) E_I,$$

cuyo mínimo ocurre para $Q_0 = Z - \frac{5}{16} = 1.69$, y substituyendo este resultado en la ecuación anterior obtenemos

$$E[Q_0] = -2Q_0^2 E_I = -2\left(Z - 5/16\right)^2 E_I = -77.88eV.$$

Si sumamos $E_I(He)$ para obtener el cero de energías habitual nos queda

$$E_{EF}^{(Theor.)} = -23.08eV.$$

La tabla que se muestra a continuación hace evidente la mejora obtenida al emplear el método variacional en vez de teoría de perturbaciones a primer orden. Para llegar a un resultado equivalente usando teoría de perturbaciones habría que incluir ordenes muy superiores al primero. Además, nuestra familia de fdos variacionales es la más sencilla posible por lo que con pequeñas extensiones aún mejoraríamos notablemente el resultado.

	T.P.	M.V.	Exp.
$E(eV)$	-20.4	-23.08	-24.58

Más que en la bondad del acuerdo con el dato experimental conviene profundizar en lo que significa la solución variacional que hemos obtenido. La fdo $\Phi_v(Q;1,2) = \varphi_{100} (Q; \mathbf{r}_1) \varphi_{100} (Q\, \mathbf{r}_2) \Xi^{s=0}_{m_s=0}$ satisface que

$$\left(\frac{\mathrm{p}_1^2}{2m} - \frac{Q_0 e^2}{r_1} + \frac{\mathrm{p}_2^2}{2m} - \frac{Q_0 e^2}{r_2}\right) \Phi_v(Q_0;1,2) = -E[Q_0]\Phi_v(Q_0;1,2),$$

lo cual nos sugiere que (de forma aproximada) todo ocurre como si los dos electrones se moviesen independientemente en un potencial Coulombiano generado por una carga

nuclear efectiva $Z_{ef} = Q_0 = 1.69$. Se cumple que $Z_{ef} < Z = 2$ por lo que el efecto fundamental de un electrón sobre otro puede verse como un apantallamiento de la carga del núcleo. En este caso el apantallamiento es pequeño porque los dos electrones están en el mismo nivel $1s$, y por tanto muy próximos entre sí. Si repitiesemos este cálculo para estados excitado, donde $n_a = 1$ y $n_b > 1$, la carga efectiva resultante sería bastante menor.

En general es posible substituir de forma aproximada el hamiltoniano real de una sistema de partículas que interactúan entre sí por otro de partícula independiente donde el potencial que ■ve■ cada partícula contiene de forma promediada las interacciones que ejercen las demás. La forma de obtener este hamiltoniano efectivo es utilizar (como hemos hecho en este caso) el método variacional con fdos de prueba que sean productos antisimetrizados de fdos de una partícula.

4.2.5. Reglas de selección: Orto y Parahelio

La probabilidad de transición por unidad de tiempo entre los estados $|\Phi_i(1,2)\rangle$ y $|\Phi_f(1,2)\rangle$, mediada por la emisión/absorción de un fotón, tiene una expresión totalmente análoga a la que hemos visto en el átomo de hidrógeno.

$$\frac{dP_{i->f}}{dt} = \frac{8\pi^2 e^2}{\hbar^2} |W_{fi}|^2,$$

donde

$$W_{fi} = \langle \Phi_f(1,2) | \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 | \Phi_i(1,2) \rangle = \left\langle \phi_f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi^{s_f}_{m_{sf}} | \mathrm{r}_1 + \mathrm{r}_2 | \phi_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi^{s}_{m_s} \right\rangle$$
$$= \langle \phi_f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 | \phi_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle \left\langle \chi^{s_f}_{m_{sf}} | \chi^{s_i}_{m_{sf}} \right\rangle = \langle \phi_f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 | \phi_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle \delta_{s_f s_i} \delta_{m_{sf} m_{si}}$$

Así, además de las reglas de selección asociadas al momento angular orbital, que siguen siendo válidas, aparece una nueva regla de selección asociada al espín: $s_f = s_i$. Por lo tanto no puede haber transiciones entre estados que tienen espín distinto. Esta regla de selección no es exacta debido a que las correcciones relativistas dependen del operador de espín y mezclan fdos con diferente valor de s. Sin embargo, como son correcciones extraordinariamente pequeñas podemos considerarla a todos los efectos como válida.

Por ello no se señalan transiciones (espontáneas) entre los estados $s = 0$ y $s = 1$ en la figura 4.5. La probabilidad de las mismas es tan pequeña que los estados del He con s dado, decaen siempre a otros con el mismo espín. *Todo ocurre como si existiesen dos elementos distintos, uno formado por los estados $s = 0$ llamado **parahelio** y, otro formado por los estados $s = 1$ denominado **ortohelio***. De hecho, antes de la introducción de la Física Cuántica, se creyó durante mucho tiempo en la existencia real de dos formas de helio.

La única excepción a la regla anterior viene dada por la transición del nivel $(1s2s)^3S$ al estado $(1s^2)^1S$. Como esta transición viola las reglas de selección $\Delta l = \pm 1, \Delta s = 0$ la probabilidad correspondiente es extraordinariamente pequeña y la vida media, por el contrario, muy larga. Sin embargo como el nivel $(1s2s)^3S$ sólo puede acceder al estado

(http://fig.alqua.org)

Figura 4.5.: Transiciones electromagnéticas permitidas en los niveles de energía inferiores del He. Con la excepción de la transición entre los niveles $(1s2s)^3S$ y $(1s^2)^1S$ no existen transiciones entre estados de distinto espín. Ámbos conjuntos de niveles son esencialmente impermeables, y salvo por el primer nivel $s = 0$, difieren muy poco entre sí.

$(1s^2)^1S$, que posee menor energía, la transición finalmente tiene lugar. El término espectral $(1s2s)^3S$ constituye un claro ejemplo de nivel metaestable. Se llaman así a niveles (distintos del fundamental) cuya vida media es extraordinariamente larga comparada con la de los niveles ordinarios. Otro ejemplo viene dado por el nivel $(1s2s)^1S$ que sólo puede acceder al fundamental violando la regla $\Delta l = \pm 1$ y por lo tanto su vida media es muy superior a lo habitual.

4.3. La molécula de H_2^+

4.3.1. Introducción: la aproximación de Born-Oppenheimer

Si los átomos son agregados formados por un núcleo y varios electrones, las moléculas pueden considerarse como agregados de varios núcleos y electrones. Las moléculas son estables en su estado de energía más bajo. Es decir, es necesario aportar una cierta cantidad de energía para producir su disociación. Dado que la disociación en átomos es el proceso más común cuando aportamos suficiente energía al sistema, podríamos pensar que son estados ligados de varios átomos. Sin embargo, esta descripción deja fuera aspectos muy importantes de la estructura molecular.

La descripción mecanocuántica de una molécula es mucho más compleja que la de un átomo. Las moléculas más simples son aquellas que poseen dos núcleos *(moléculas diatómicas)* y entre ellas la más sencilla es el ión H_2^+, que sólo contiene un electrón ligado. Pero incluso este sistema tan simple posee seis grados de libertad espaciales después de haber fijado su CM. Un ataque frontal del problema buscando soluciones numéricas de la ecS es posible en esta molécula, e incluso en otras más complejas, pero en este tema buscaremos soluciones aproximadas que nos permiten profundizar más en los aspectos físicos del problema.

Si despreciamos todos los efectos relativistas el hamiltoniano de una molécula con N_e electrones y N_n núcleos es

$$H = \sum_{a=1}^{N_n} T_a + \sum_{i=1}^{N_e} T_i + \sum_{1\leq a<b\leq N_n} \frac{Z_a Z_b e^2}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|} - \sum_{i=1}^{N_e}\sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a|} + \sum_{1\leq i<j\leq N_e} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

donde las energías cinéticas vienen dadas por las expresiones habituales

$$T_a = \frac{\mathbf{P}_{\mathbf{a}}^2}{2M_a},\ T_i = \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_e}.$$

En estas ecuaciones los subindices $\{a, b, \ldots\}$ recorren los diversos núcleos que forman la molécula mientras que los subindices i, j numeran los electrones. Las masas de los núcleos las denotamos por M_a, su carga por Z_a y su posición y momento lineal (en el sistema de laboratorio) por $\mathbf{R}_a$ y $\mathbf{P}_a$. Análogamente $\mathbf{r}_i$ y $\mathbf{p}_i$ son el vector de posición y el momento lineal del i-ésimo electrón. En realidad todas las posiciones que aparecen en el hamiltoniano son relativas. Por ello introducimos la siguiente notación

$$\mathbf{R}_{ab} = \mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b,\ \ \mathbf{r}_{ia} = \mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a,\ \ \mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j.$$

Los módulos de estos vectores los denotamos por

$$R_{ab} = |\mathbf{R}_{ab}|,\ \ r_{ia} = |\mathbf{r}_{ia}|,\ \ r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|,$$

y finalmente para simplificar los argumentos de las fdos definimos

$$\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_a\},\ \ \mathbf{r} = \{\mathbf{r}_i\}.$$

Los núcleos son mucho más pesados que los electrones lo cual permite simplificar notablemente el problema. Téngase en cuenta que en general $\frac{m_e}{M_a} < 10^{-3}$. Sin embargo, las fuerzas electromagnéticas que experimentan núcleos y electrones son de un orden de magnitud muy similar por lo que los electrones se mueven muy deprisa en comparación con los núcleos. En una primera aproximación los electrones ■ven■ a los núcleos prácticamente en reposo y son capaces de alcanzar su situación de equilibrio antes de que estos varíen apreciablemente su posición. Por otra parte, se admite que los núcleos sólo sienten un campo promedio generado por los electrones en su rápido movimiento alrededor de ellos. Estas idéas dan lugar a *aproximación adiabática molecular o de* Born-Oppenheimer.

Las ideas del parrafo anterior sugieren la factorización de la fdo en una parte electrónica y otra nuclear

$$\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Phi_n(\mathbf{R})\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}),$$

la separación del hamiltoniano H en

$$\mathrm{H} = \mathrm{H}_n + \mathrm{H}_e,$$

con

$$\mathrm{H}_n = \sum_{a=1}^{N_n} T_a = -\sum_{a=1}^{N_n} \frac{\hbar^2}{2M_a}\nabla_a^2,$$

y

$$H_e = \sum_{i=1}^{N_e} T_i - \sum_i \sum_a \frac{Z_a e^2}{r_{ia}} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{a<b} \frac{Z_a Z_b e^2}{R_{ab}} = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \cdots ,$$

donde los operadores diferenciales Nabla anteriores son

$$\nabla_i = \nabla_{\mathbf{r}_i}, \quad \nabla_a = \nabla_{\mathbf{R}_a}.$$

Obsérvese que lo que llamamos hamiltoniano nuclear sólo contiene los términos de energía cinética mientras que la interacción coulombiana entre los núcleos la hemos dejado en H_e. Aparentemente se trata de una separación absurda pero, que no obstante, tiene su utilidad.

La fdo electrónica depende simultáneamente de las coordenadas electrónicas y de las coordenadas nucleares. Pero los argumentos precedentes sugieren que la dependencia en estas últimas debe ser muy suave, en el sentido de que

$$\left|\nabla_a \Phi_e\right|, \left|\nabla_a^2 \Phi_e\right| \ll \left|\nabla_a^2 \Phi_n\right|,$$

lo cual implica que la velocidad y energía cinética de los núcleos, tal como aparece codificada en la fdo electrónica, son muy pequeñas. La ecS asociada al hamiltoniano anterior

$$\mathrm{H}\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}),$$

puede transformarse profundamente a partir de las hipótesis y simplificaciones precedentes. Podemos proceder como sigue.

$$\mathrm{H}\Phi_n(\mathbf{R})\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = (\mathrm{H}_n + \mathrm{H}_e)\Phi_n(\mathbf{R})\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \mathrm{H}_e\Phi_n(\mathbf{R})\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \mathrm{H}_n\Phi_n(\mathbf{R})\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}),$$

y como H_e no contiene derivadas con respecto a las variables $\mathbf{R}$ podemos escribir

$$\mathrm{H}\Phi_n(\mathbf{R})\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Phi_n(\mathbf{R})\mathrm{H}_e\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \mathrm{H}_n\Phi_n(\mathbf{R})\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}).$$

Ahora bien

$$\begin{aligned} \nabla_a^2 \left(\Phi_n(\mathbf{R})\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})\right) &= \Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})\nabla_a^2\Phi_n(\mathbf{R}) + \Phi_n(\mathbf{R})\nabla_a^2\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + 2\left(\nabla_a\Phi_n(\mathbf{R})\right)\cdot\left(\nabla_a\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})\right) \\ &\simeq \Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})\nabla_a^2\Phi_n(\mathbf{R}), \end{aligned}$$

con lo cual

$$\mathrm{H}\Phi_n(\mathbf{R})\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \simeq \Phi_n(\mathbf{R})\mathrm{H}_e\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})\mathrm{H}_n\Phi_n(\mathbf{R}).$$

Así, la ecS se escribe de forma aproximada como

$$\Phi_n(\mathbf{R})\mathrm{H}_e\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})\mathrm{H}_n\Phi_n(\mathbf{R}) = E\Phi_n(\mathbf{R})\Phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}),$$

y dividiendo esta ecuación por Φ_n y reordenando los dos miembros obtenemos

$$\mathrm{H}_e\Phi_e(\mathbf{r},\mathbf{R}) = \Phi_e(\mathbf{r},\mathbf{R})\left(E - \frac{1}{\Phi_n(\mathbf{R})}\left(\mathrm{H}_\mathrm{n}\Phi_n(\mathbf{R})\right)\right) = E_e(\mathbf{R})\Phi_e(\mathbf{r},\mathbf{R}),$$

donde el paréntesis del segundo miembro es sólo función de las coordenadas nucleares. Por ello podemos escribir que

$$\mathrm{H}_e\Phi_e(\mathbf{r},\mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R})\Phi_e(\mathbf{r},\mathbf{R}).$$

El significado físico de esta ecuación es el siguiente: dado que el movimiento de los núcleos es extraordinariamente lento comparado con el de los electrones podemos considerar las posiciones de los núcleos como parámetros durante la obtención de la fdo electrónica. De esta forma, debemos resolver la ecS anterior para todas y cada una de las posiciones $\mathbf{R}$ de los núcleos. Así, no sólo la fdo electrónica, sino también las energías correspondientes dependen de las coordenadas nucleares. *Las funciones $E_e(\mathbf{R})$ (tenemos más de un autovalor por cada configuración $\mathbf{R}$) reciben el nombre de niveles electrónicos*

Utilizando las dos ecuaciones anteriores y dividiendo la primera por Φ_e llegamos a

$$\left(\mathrm{H}_\mathrm{n} + E_e(\mathbf{R})\right)\Phi_n(\mathbf{R}) = E\Phi_n(\mathbf{R}),$$

ecuación que merece algunos comentarios. i) La energía de los electrones para cada configuración $\mathbf{R}$ se convierte al considerar la ecS de los núcleos en un potencial adicional que representa el campo medio que generan los electrones en su rápido movimiento alrededor de los núcleos. ii) Es la resolución de esta segunda ecuación la que nos permite obtener la energía real E del sistema así como la fdo completa. EL sistema formado por las dos ecuaciones

$$\begin{aligned}\mathrm{H}_\mathrm{e}\Phi_e(\mathbf{r},\mathbf{R}) &= E_e(\mathbf{R})\Phi_e(\mathbf{r},\mathbf{R}),\\ \left(\mathrm{H}_\mathrm{n} + E_e(\mathbf{R})\right)\Phi_n(\mathbf{R}) &= E\Phi_n(\mathbf{R}),\end{aligned}$$

se conoce como ecS en la aproximación de Born-Oppenheimer.

En las siguientes secciones resolveremos la primera ecuación del sistema precedente para un sistema especialmente sencillo como es la molécula de hidrógeno ionizada H_2^+, y estudiaremos con algunas simplificaciones el movimiento de los núcleos en móleculas diatómicas.

4.3.2. Niveles electrónicos de la molécula ionizada H_2^+.

Resolución de la ecuación electrónica mediante le método variacional

El ión H_2^+ es la molécula más simple que existe al tratarse de un sistema a tres cuerpos. Está formado por dos protones y un único electrón ligado a los mismos. En el sr del CM este sistema posee seis grados de libertad y una vez fijados los dos núcleos el número de grados de libertad se reduce simplemente a tres. En esta sección vamos a ocuparnos de los niveles electrónicos de la molécula por lo que sólo consideraremos H_e. Introducimos la siguiente notación

$$\begin{aligned}
\mathbf{q} &= \frac{\mathbf{r}_1}{a_0}, & q &= |\mathbf{q}|, \\
\mathbf{q}_1 &= \frac{\mathbf{r}_{11}}{a_0}, & q_1 &= |\mathbf{q}_1|, \\
\mathbf{q}_2 &= \frac{\mathbf{r}_{12}}{a_0}, & q_2 &= |\mathbf{q}_2|, \\
\mathbf{Q} &= \frac{\mathbf{R}_{12}}{a_0}, & Q &= |\mathbf{Q}|,
\end{aligned}$$

donde a_0 es el radio de la primera órbita de Bohr en el hidrógeno. Con esta notación [6] y teniendo en cuenta que $e/a_0 = 2E_I$ o que $\hbar^2/2m_e a_0^2 = E_I$, resulta

$$\mathrm{H}_e = -E_I \left\{ \nabla^2_{\mathbf{q}} + \frac{2}{\mathrm{q}_1} + \frac{2}{\mathrm{q}_2} - \frac{2}{\mathrm{Q}} \right\}.$$

Nuestro objetivo es obtener (al menos) la energía y fdo. del estado fundamental de este sistema. Para ello propondremos una familia de fdos. de prueba y utilizaremos el método variacional para determinar los parámetros que definen dicha familia. Resulta de gran ayuda considerar el límite en que el electrón se halla muy próximo a uno de los protones y el otro se encuentra extraordinariamente alejado de los primeros. En estas circunstancias el sistema esta formado por un átomo de hidrógeno más un protón libre, y el hamiltoniano y la fdo del sistema en su estado de menor energía verifican que

$$q_2,\ Q \longrightarrow \infty, \left\{ \begin{array}{lll} \mathrm{H_e} & \rightarrow & -E_I \left\{ \nabla^2_{\mathbf{q}_1^2} + \frac{2}{\mathrm{q}_1} \right\}, \\ \Phi_e & \rightarrow & \varphi^{(1)} = \dfrac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-q_1}, \end{array} \right.$$

donde $\varphi^{(1)}$ representa el estado fundamental del átomo de hidrógeno formado. Ahora bien, ésto sólo es cierto cuando uno de los núcleos se encuentra muy alejado. En condiciones normales, donde los dos protones se hallarán a una distancia finita, deberemos tomar una fdo variacional que incluya al menos los orbitales de ámbos átomos. La forma funcional más sencilla es una combinación lineal de las fdos de los dos átomos en sus estados fundamentales, es decir

$$\Phi_e^{(var)} = \alpha_1 \varphi^{(1)} + \alpha_2 \varphi^{(2)}.$$

donde

$$\varphi^{(i)} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-q_i},\ i \in \{1, 2\}.$$

En este caso el funcional de la energía es simplemente una función de los dos coeficientes de mezcla $\{\alpha_i\}_{i=1,2}$.

$$E[\Phi_e^{(var)}] = E[\{\alpha\}] = \frac{\left\langle \Phi_e^{(var)} \left| \mathrm{H_e} \right| \Phi_e^{(var)} \right\rangle}{\left\langle \Phi_e^{(var)} | \Phi_e^{(var)} \right\rangle}.$$

[6] Nótese que $\nabla_{\mathbf{q}} = \nabla_{\mathbf{q}_i}$ ya que $\mathbf{q} = \mathbf{q_i} + \mathbf{R_i}/a_0$ y en esta parte del problema las posiciones de los protones están fijadas.

Para facilitar la aplicación del método variacional introducimos, una vez más, nueva notación.

$$H_{ij} = \left\langle \varphi^{(i)} \left| H_e \right| \varphi^{(j)} \right\rangle = \int d\mathbf{q} \varphi^{(i)} \mathrm{H_e} \varphi^{(j)}, \;\; S_{ij} = \left\langle \varphi^{(i)} | \varphi^{(j)} \right\rangle = \int d\mathbf{q} \varphi^{(i)} \varphi^{(j)},$$

y en particular[7], tenemos

$$H_{11} = H_{22}, \;\; H_{12} = H_{21}, \;\; S_{11} = S_{22} = 1, \;\; S_{12} = S_{21} = S.$$

Si pasamos la norma de la fdo variacional al primer miembro y expresamos todo en términos de estas nuevas cantidades

$$E[\{\alpha\}] \left\{ \alpha_1^2 + \alpha_2^2 + 2\alpha_1\alpha_2 S \right\} = \left\{ \alpha_1^2 H_{11} + \alpha_2^2 H_{22} + 2\alpha_1\alpha_2 H_{12} \right\},$$

y variando con respecto a los dos coeficientes de mezcla llegamos a que en los extremos se cumple

$$\begin{aligned} E\left\{\alpha_1 + \alpha_2 S\right\} &= \left\{\alpha_1 H_{11} + \alpha_2 H_{12}\right\}, \\ E\left\{\alpha_1 S + \alpha_2\right\} &= \left\{\alpha_1 H_{12} + \alpha_2 H_{22}\right\}, \end{aligned}$$

ecuaciones que reescritas en forma matricial dan lugar a

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{12} & H_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix},$$

ó pasando todo al primer miembro

$$\begin{pmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES \\ H_{12} - ES & H_{22} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix} = 0.$$

Esta ecuación matricial posee una solución no trivial, distinta de la idénticamente nula $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$, si y solo si

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES \\ H_{12} - ES & H_{11} - E \end{vmatrix} = 0,$$

y en este caso las dos soluciones posibles son

$$\begin{aligned} E_e^{(+)} &= \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S}, \\ E_e^{(-)} &= \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S}, \end{aligned},$$

que aparecen escritas en función de los elementos de matriz H_{ij} y del solape S. Al substituir estas dos soluciones en la ecuación matricial resultan las siguientes combinaciones de valores de los coeficientes α_i.

[7]No aparecen signos de conjugación compleja porque todas las fdo son reales

$$
\begin{aligned}
E_e^{(+)} &\rightarrow \alpha_1 = \alpha_2, \\
E_e^{(-)} &\rightarrow \alpha_1 = -\alpha_2,
\end{aligned}
$$

y en consecuencia las fdo convenientemente normalizadas son

$$
\begin{aligned}
\Phi_e^{(+)} &= \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \left\{ \varphi^{(1)} + \varphi^{(2)} \right\}, \\
\Phi_e^{(-)} &= \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} \left\{ \varphi^{(1)} - \varphi^{(2)} \right\}.
\end{aligned}
$$

Las expresiones explícitas de los elementos de matriz H_{ij} y del solape S son

$$
S = \int d\mathbf{q} \varphi^{(1)} \varphi^{(2)} = \frac{1}{\pi a_0^3} \int d\mathbf{q} e^{-(q_1+q_2)} = e^{-Q} \left\{ 1 + Q + \frac{1}{2} Q^2 \right\},
$$

$$
H_{11} = H_{22} = \int d\mathbf{q} \varphi^{(1)} \mathrm{H_e} \varphi^{(1)} = -E_I \left\{ 1 - \frac{2}{Q} e^{-2Q} (1+Q) \right\},
$$

$$
H_{12} = H_{21} = \int d\mathbf{q} \varphi^{(1)} \mathrm{H_e} \varphi^{(2)} = -E_I \left\{ S + 2e^{-Q}(1+Q) - \frac{2}{Q} S \right\},
$$

y substituyendo estos resultados en las expresiones para las energías, tenemos

$$
E_e^{(\pm)}(Q) = -E_I \frac{1 - \frac{2}{Q}(1+Q)e^{-2Q} \pm \left\{ (1 - \frac{2}{Q})(1+Q+Q^2/2)e^{-Q} + 2(1+Q)e^{-Q} \right\}}{1 \pm (1+Q+Q^2/2)e^{-Q}}.
$$

Análisis de las soluciones obtenidas

La figura 4.6 presenta los valores de $E_e^{(+)}$ y $E_e^{(-)}$ en función de la distancia internuclear Q. Los valores de la energía se dan en unidades de la energía de ionización del hidrógeno. Por ello la línea de puntos con valor constante uno representa el estado en que la molécula se ha disociado en un átomo de H_1 y en un protón. Como puede observarse, los valores de $E_e^{(+)}$ son siempre mayores que la unidad de manera que, la fdo correpondiente, $\Phi_e^{(+)}$ nunca caracteriza un estado ligado del ión H_2^+. Precisamente por ello no resulta extraño que este nivel de energía reciba el nombre de *antiligante*. Sólo el nivel $E_e^{(+)}$ pasa por debajo del límite de disociación para ciertos valores de Q. Dentro de ese rango de valores de Q el estado de dos protones y un electrón ligados entre sí resulta energéticamente favorable. Por esta razón $E_e^{(+)}$ recibe el nombre de nivel *ligante*. El mínimo de este nivel electrónico ocurre para $Q_0 \simeq 2.5 (R_0 \simeq 1.25 A)$ y en esta posición la energía de ligadura del sistema es de $\Delta E = E - E_I = -0.13 E_I \simeq -1.76 eV.$. De hecho, si dejamos que el sistema evolucione, los dos protones de la molécula tenderán a situarse a una distancia aproximadamente igual a Q_0, oscilando alrededor de dicha posición. Por último conviene resaltar que la simetría de intercambio de las dos soluciones obtenidas es completamente

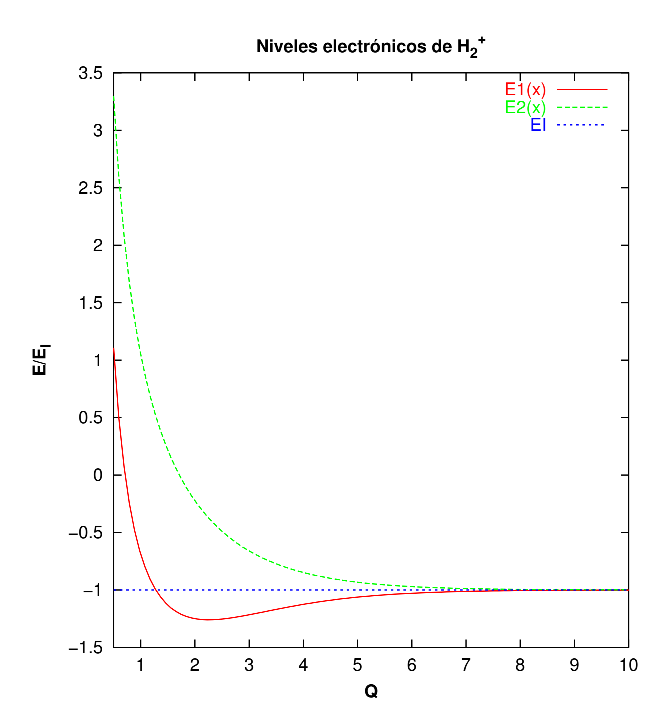


Figura 4.6.: Niveles de energía electrónicos del ión H_2^+ en función de la distancia entre núcleos.

diferente. Mientras que la fdo del nivel ligante $\Phi_e^{(+)}$ es simétrica bajo el intercambio de las coordenadas de los dos protones, $\Phi_e^{(-)}$ es antisimétrica.

Los datos experimentales revelan que la distancia internuclear de equilibrio es aproximadamente $Q_0^{Exp.} = 1A$ y que el defecto de energía es $\Delta^{Exp.}E = -2.8eV$; existe por tanto una clara discrepancia entre los datos experimentales y los resultados teóricos. Habitualmente la fdo que utilizamos en el método variacional es sólo una aproximación que nos proporciona una cota superior a la verdadera energía. La fdo. que hemos propuesto como solución presenta varias limitaciones, entre las cuales podemos citar que su comportamiento asintótico cuando la distancia internuclear disminuye no es el adecuado. En efecto, si anulásemos la interacción repulsiva entre los dos protones el sistema debería evolucionar para formar un átomo de helio. Ahora bien

$$Q \to 0, \begin{cases} \Phi_e^{(+)} & \to \quad \varphi^{(1)} = \dfrac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-q_1} \\ E_1 - \dfrac{e^2}{R_{12}} & \to \quad -3E_I \end{cases},$$

es decir, la fdo tiende a la del estado fundamental de un átomo de hidrógeno y la energía de interacción del electrón con los dos protones es $-3E_I$. Sin embargo, la expresión de la fdo del estado fundamental del He^+ es proporcional a e^{-2q_1} y la energía del electrón es $-4E_I$. Para mejorar la familia de fdos. de prueba podemos añadir, como un parámetro variacional más, la carga efectiva asociada a cada núcleo de modo que ahora

$$\left|\Phi_e^{(var)}\right\rangle = \alpha_1 \left|\varphi^{(1)}(Z)\right\rangle + \alpha_2 \left|\varphi^{(2)}(Z)\right\rangle,$$

y donde

$$\varphi^{(i)}(Z) = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}} e^{-Zq_i}.$$

Utilizando esta fdo de prueba, que tiene como parámetros variacionales α_1, α_2 y Z, obtenemos una distancia de equilibrio $Q_0 \simeq 2\,(R_0 = 1A)$ y un defecto de energía $\Delta E \simeq -2.35eV$.

Aunque hemos mejorado notablemente los resultados, aún estamos lejos del valor experimental. Para entender mejor lo que pasa realicemos un ■experimento de pizarra■ en el que formamos un ión H_2^+ aproximando lentamente un protón a un átomo de hidrógeno. A medida que el protón se acerca su campo eléctrico tiende a deformar débilmente al principio, con mayor intensidad cuando su proximidad es grande, la distribución de carga del electrón alrededor del otro núcleo. En nuestro modelo no hemos tenido en cuenta este fenómeno ya que hemos supuesto que el electrón ocupa un orbital $1s$ con simetría esférica en todo momento. Una forma de superar la limitación anterior consiste en utilizar orbitales ■híbridos■, que consisten en superposiciones lineales de orbitales $1s$, $2p$, etc. Por ejemplo, si utilizamos orbitales de la forma

$$\varphi^{(i)}(Z) = \varphi_{1s}^{(i)}(Z) + \sigma\varphi_{2p}^{(i)}(Z),$$

el método variacional nos conduce a unos resultados excelentes ya que obtenemos $Q_0 \simeq 2$ y $\Delta E \simeq -2.73eV$. Señalemos que en este cálculo los parámetros varaicionales son cuatro; α_1, α_2, Z y σ, lo cual complica notablemente el cálculo de los elementos de matriz del hamiltoniano y la minimización de la energía.

4.3.3. Enlace covalente vs. enlace iónico

La mecánica cuántica permite obtener una comprensión profunda del enlace químico, lo cual requiere un conocimiento previo de la estructura atómica. Aunque en este curso no hemos estudiado átomos más complejos que el helio, supondremos que el lector posee algunos conocimientos cualitativos adquiridos en la asignatura de Química.

Antes de 1925 se habían desarrollado algunas teorías parciales del enlace químico que explicaban su existencia en el caso de moléculas heteropolares, es decir, formadas por átomos de diferente especie. Estas teorías se basan en el concepto de electronegatividad. Por ejemplo, los átomos alcalinos (primera columna de la tabla periódica) son electropositivos debido a la tendencia que tienen a desprenderse de su electrón menos ligado para formar una estructura muy estable como la que poseen los gases nobles. Lo contrario le sucede a los átomos de la penúltima columna de la tabla periódica, como el Cl, para el que capturar un electrón adicional supone adquirir una gran estabilidad ya que pasa a tener una estructura electrónica como la del Ar. Decimos que estos átomos son electronegativos. A partir de estas ideas, el enlace químico en la molécula de CLNa se

explica porque, bajo ciertas condiciones de proximidad, el átomo de Na cede su último electrón al atomo de Cl convirtiéndose ámbos en iones. De esta manera, a cambio de una atracción electrostática entre ámbos que liga la molécula, cada uno de ellos adquiere una estructura electrónica muy estable. Existen muchos ejemplos de moléculas iónicas como la de PH_3 donde el fósforo, que es electronegativo, captura los tres electrones de los hidrógenos pasando a tener una estructura como la del Ar. En ocasiones el P puede actuar como electropositivo cuando se combina con átomos más electronegativos como, por ejemple, el Cl . En la molécula PCl_5, éste átomo cede cinco electrones, uno a cada cloro, pasando a tener una estructura electrónica como la del neón.

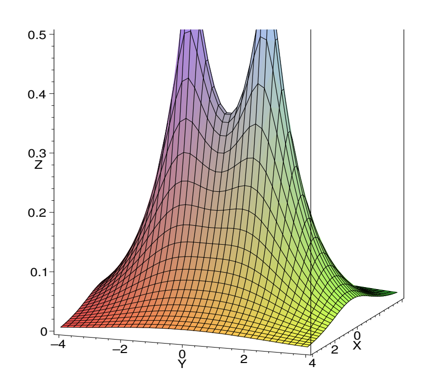
A pesar de su éxito, la teoría precuántica del enlace iónico era muy cualitativa y sólo con la aparición de la mecánica cuántica se pudo obtener resultados cuántitativos. Por otro lado la teoría precuántica era totalmente incapaz de explicar la existencia de moléculas homopolares como las de H_2, N_2, O_2, etc. Para entender como se forma el enlace químico en estas moléculas revisemos los resultados obtenidos en el caso del ión H_2^+. Resulta muy instructivo fijarse en la enorme diferencia que existe entre los orbitales ligante y antiligante. La figura 4.7 representa los valores de la fdo y de la densidad de probabilidad del nivel ligante en el plano XY. Se ha elegido un sistema de referencia en el que los dos protones se hayan situados simétricamente con respecto al plano XZ, en los puntos $y = Q/2$ y $y = -Q/2$ del eje Y. Análogamente la figura 4.8 representa los valores de la fdo y de la densidad de probabilidad del nivel antiligante en el plano XY. Este orbital es antisimétrico con respecto al plano de simetría XZ, lo cual implica que la probabilidad de encontrar al electrón entre los dos núcleos es muy pequeña. En realidad, en el orbital antiligante la probabilidad de presencia del electrón es grande en las proximidades de uno u otro protón y es nula justo en el plano de simetría XZ. Por ello podemos pensar que en este caso el electrón se halla cerca de uno de los protones y nunca del otro. Por el contrario, en el caso del nivel ligante, el orbital es simétrico y la densidad de probabilidad toma valores importantes en el plano de simetría. Por tanto el electrón pasa un tiempo apreciable entre los dos núcleos y apantalla parcialmente la repulsión entre los dos núcleos. Es esta tendencia a compartir el electrón entre los dos núcleos y el apantallamiento asociado lo que explica la formación de este ión, así como la de las moléculas homopolares que hemos citado. Este tipo de enlace se llama covalente.

4.3.4. El movimiento de los núcleos en moléculas diatómicas

La aproximación de Born-Oppenheimer nos permitió separar la ecS en un sistema de dos ecuaciones diferenciales. La primera, conocida como ecuación electrónica, nos proporciona la energía potencial $E_e(\mathbf{R})$ en la que se mueven los núcleos, y que es debida tanto a la interacción electromagnética entre los núcleos como al campo generado por los electrones en su rápido movimiento alrededor de los núcleos. La segunda ecuación ó ecuación nuclear se escribe como

$$\{\mathrm{H}_n + E_e(\mathbf{R})\}\,\Phi_n(\mathbf{R}) = E\Phi_n(\mathbf{R}).$$

En el caso de una molécula diatómica el hamiltoniano H_n, que solo contiene los términos de energía cinética, viene dado por



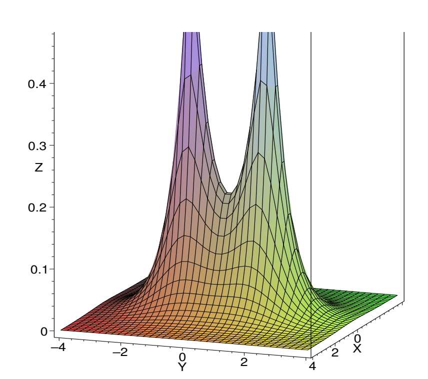
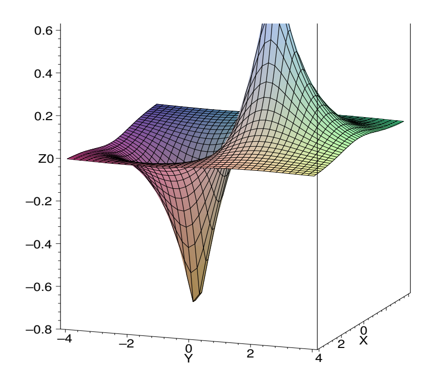


Figura 4.7.: (Izda.) Valores de $\Phi_e^{(+)}$ en el plano xy suponiendo que los dos protones estan fijos en el eje Y en posiciones dadas por $y = Q/2$ y $y = -Q/2$. (Dcha.) Valores de la densidad asociada a $\Phi_e^{(+)}$ en el plano xy.



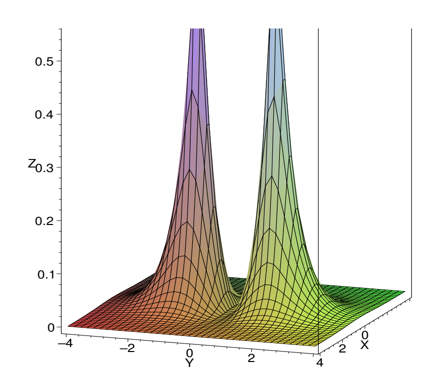


Figura 4.8.: Izda.) Valores de $\Phi_e^{(-)}$ en el plano xy suponiendo que los dos protones estan fijos en el eje Y en posiciones dadas por $y = Q/2$ y $y = -Q/2$. (Dcha.) Valores de la densidad asociada a $\Phi_e^{(-)}$ en el plano xy.

$$\mathrm{H}_n = -\frac{\hbar^2}{2M_1}\nabla^2_{\mathbf{R}_1^2} - \frac{\hbar^2}{2M_2}\partial^2_{\mathbf{R}_2^2},$$

y puesto que la energía de traslación de la molécula como un todo no nos interesa, separamos los grados de libertad relativos de los del CM. Para ello definimos el siguiente conjunto de coordenadas

$$\begin{aligned}\mathbf{R}_{12} &= \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2,\\ \mathbf{R_{cm}} &= \tfrac{M_1\mathbf{R}_1+M_2\mathbf{R}_2}{M_1+M_2}.\end{aligned}$$

A lo largo de esta sección expresaremos frecuentemente $\mathbf{R}_{12}$ en coordenadas esféricas

$$\mathbf{R}_{12} = (\mathcal{R}, \Omega),$$

donde $\mathcal{R}$ es es módulo del vector $\mathbf{R}_{12}$ y $\Omega = (\theta, \phi)$ son los ángulos directores. Al cambiar al nuevo sistema de coordenadas el hamiltoniano se expresa como

$$\mathrm{H}_n = -\frac{\hbar^2}{2(M_1+M_2)}\nabla^2_{\mathbf{R}^2_{cm}} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\partial^2_{\mathbf{R}^2_{12}} = -\frac{\hbar^2}{2(M_1+M_2)}\nabla^2_{\mathbf{R}^2_{cm}} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{\mathcal{R}}\partial^2_{\mathcal{R}^2}\mathcal{R} + \frac{\hbar^2}{2\mu\mathcal{R}^2}\mathsf{I}^2,$$

donde $\mu = \dfrac{M_1M_2}{M_1+M_2}$ es la masa reducida asociada a los dos núcleos e I es el momento angular relativo del núcleo 1 con respecto al núcleo 2. De esta forma si nos situamos en el sr del CM tenemos

$$\mathrm{H}_n = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{\mathcal{R}}\partial^2_{\mathcal{R}^2}\mathcal{R} + \frac{\hbar^2}{2\mu\mathcal{R}^2}\mathrm{I}^2,$$

e introduciendo este resultado en la ecS nuclear, resulta

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{\mathcal{R}}\partial^2_{\mathcal{R}^2}\mathcal{R} + \frac{\hbar^2}{2\mu\mathcal{R}^2}\mathrm{I}^2 + E_e(\mathcal{R})\right\}\Phi_n(\mathcal{R},\Omega) = E\Phi_n(\mathcal{R},\Omega).$$

Una solución de la forma

$$\Phi_n(\mathcal{R},\Omega) = \frac{U(\mathcal{R})}{\mathcal{R}}Y^i_m(\Omega),$$

factorizada en una parte radial $U(\mathcal{R})$ y en una parte angular $Y^i_m(\Omega)$, que satisface

$$\begin{aligned}\mathsf{I}^2Y^i_m(\Omega) &= \hbar^2 i(i+1)Y^i_m(\Omega),\\ \mathsf{I}_zY^i_m(\Omega) &= \hbar m Y^i_m(\Omega),\end{aligned}$$

permite, tras substituirla en la ecuación precedente, llegar a la ecuación radial

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{d\mathcal{R}^2} + E_e(\mathcal{R}) + \frac{\hbar^2 i(i+1)}{2\mu\mathcal{R}^2}\right\}U(\mathcal{R}) = EU(\mathcal{R}).$$

Recordemos, una vez más, que los niveles electrónicos $E_e(\mathcal{R})$ constituyen el pozo de energía potencial en el que se mueven los dos núcleos. Los niveles electrónicos más

bajos poseen un mínimo local para una cierta distancia internuclear $\mathcal{R}_0$. La existencia de este mínimo garantiza que se produzca el enlace químico. Para obtener las primeras soluciones de la ecuación precedente suele ser habitual desarrollar en serie de potencias $E_e(\mathcal{R})$ alrededor de $\mathcal{R}_0$. Si procedemos de esta forma los niveles electrónicos pueden escribirse de forma aproximada como

$$E_e(\mathcal{R}) = E_e(\mathcal{R}_0) + \left(\frac{dE_e}{d\mathcal{R}}\right)_{\mathcal{R}_0} (\mathcal{R} - \mathcal{R}_0) + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2E_e}{d\mathcal{R}^2}\right)_{\mathcal{R}_0} (\mathcal{R} - \mathcal{R}_0)^2 + \cdots ,$$

y teniendo en cuenta que $E_e(\mathcal{R})$ posee un mínimo en $\mathcal{R}_0$ y definiendo $K = \left(\frac{d^2E_e}{d\mathcal{R}^2}\right)_{\mathcal{R}_0}$ y $E_{e0} = E_e(\mathcal{R}_0)$, resulta que el potencial electrónico se confunde de forma bastante aproximada con el de un oscilador armónico, es decir

$$E_e(\mathcal{R}) = E_{e0} + \frac{1}{2}K(\mathcal{R} - \mathcal{R}_m)^2 + \cdots .$$

Por lo tanto la ecuación radial puede reescribirse de la siguiente forma

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{d\mathcal{R}^2} + E_{e0} + \frac{1}{2}K(\mathcal{R} - \mathcal{R}_m)^2 + \frac{\hbar^2 i(i+1)}{2\mu\mathcal{R}^2}\right\} U(\mathcal{R}) = EU(\mathcal{R}).$$

En esta aproximación el potencial consta, además de un término constante E_0, de un término vibracional u oscilatorio $\frac{1}{2}K(\mathcal{R} - \mathcal{R}_m)^2$ y de un término rotacional $\frac{\hbar^2 i(i+1)}{2\mu\mathcal{R}^2}$, llamado así porque coincide con la energía cinética de una partícula que rota a una distancia $\mathcal{R}$ del origen de coordenadas con momento angular i.

Resulta especialmente instructivo realizar una estimación del orden de magnitud de estos términos del potencial en la molécula H_2^+ Las energías asociadas al movimiento vibracional son

$$E_{vib} = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad n \in \mathbb{N}_0,$$

donde

$$\hbar\omega = \sqrt{\frac{\hbar^2 K}{\mu}},$$

y

$$K = \left(\frac{d^2E_e}{d\mathcal{R}^2}\right)_{\mathcal{R}_0} = \frac{E_I}{a_0^2}\frac{d^2}{dQ^2}\left\{\frac{1 - \frac{2}{Q}(1+Q)e^{-2Q} \pm \left\{(1-\frac{2}{Q})(1+Q+Q^2/2)e^{-Q} + 2(1+Q)e^{-Q}\right\}}{1 \pm (1+Q+Q^2/2)e^{-Q}}\right\}_{Q_0}$$
$$\simeq \frac{1}{10}\frac{E_I}{a_0^2},$$

con lo cual, teniendo en cuenta que $\frac{m_e}{\mu} \approx 10^{-3}$, resulta

(http://fig.alqua.org)

Figura 4.9.: Espectro completo de niveles de energía del ión H_2^+.

$$\hbar\omega \simeq \sqrt{\frac{\hbar^2 E_I}{10\mu a_0^2}} \simeq \sqrt{\frac{E_I}{10}\frac{m_e^2 e^4}{\mu\hbar^2}} = \sqrt{\frac{1}{5}\frac{m_e}{\mu}E_I^2} \approx 10^{-2}E_I,$$

En comparación con estos valores las energías asociadas al término rotacional son claramente menores ya que

$$E_{rot} = \left\langle \frac{\hbar^2}{2\mu\mathcal{R}^2} \right\rangle \approx \frac{\hbar^2}{2\mu a_0^2} \simeq \frac{m_e}{\mu}E_I \approx 10^{-3}E_I,$$

razón por la que podemos efectuar una aproximación adicional que afecta exclusivamente al término rotacional y que consiste en substituir $\mathcal{R}$ por $\mathcal{R}_0$. Por otro lado la cantidad $\mu\mathcal{R}_0^2$ es precisamente el valor esperado del momento de inercia $\mathcal{I}$ de la partícula con masa relativa con lo cual la ecuación radial de los núcleos y las energías moleculares se suelen escribir como

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{d\mathcal{R}^2} + E_{e0} + \frac{1}{2}K(\mathcal{R}-\mathcal{R}_m)^2 + \frac{\hbar^2 i(i+1)}{2\mathcal{I}} \right\} U(\mathcal{R}) = EU(\mathcal{R}),$$

y

$$E = E_{e0} + E_{vib} + E_{rot} = E_{e0} + \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2 i(i+1)}{2\mathcal{I}}, \quad n, i \in \mathbb{N}_0.$$

4.3.5. Espectros moleculares y tipos básicos de moléculas

El valor de la energía de un nivel molecular consta siempre de tres contribuciones. La más importante es la energía electrónica que viene dada por el mínimo del nivel electrónico. En el caso de la molécula H_2^+ sólo existe un nivel electrónico ligante y por lo tanto un único valor E_{e0}. En moléculas más complejas podemos tener un conjunto formado por varios valores E_{e0}. Por cada nivel electrónico podemos tener una infinidad de niveles vibracionales asociados a los distintos valores del número cuántico $n = 0, 1, \cdots$, y por cada nivel vibracional existe una red más tupida de niveles rotacionales etiquetados por i.

La figura 4.9 muestra el espectro electrónico del ion H_2^+. Además de los niveles predichos en el modelo teórico simple utilizado en la sección anterior, se muestran otros niveles muy excitados. El cero de energía corresponde a la ionización en un átomo de hidrógeno más un protón. Los niveles electrónicos de una molécula diatómica se etiquetan indicando

(http://fig.alqua.org)

Figura 4.10.: Espectro molecular esquemático

el valor absoluto de la proyección del momento angular orbital sobre el eje molecular (que es un buen número cuántico) mediante letras griegas, a saber: $\sigma(|m_l| = 0)$, $\pi(|m_l| = 1)$ $\delta(|m_l| = 2)$, etc. Además se indica el orbital u orbitales atómicos a partir de los cuales se construyen los orbitales moleculares, y en el caso de moléculas homonucleares se indica mediante un subíndice si la fdo es simétrica (g) o antisimétrica (u).

Por su parte la figura 4.10 muestra de forma esquemática el espectro molecular completo de una molécula genérica. La distancia típica entre niveles electrónicos es del orden del eV mientras que dentro de cada nivel electrónico la separación entre niveles vibracionales es mucho menor y, aún más pequeña, entre niveles rotacionales para cada nivel vibracional.

En la naturaleza encontramos tres tipos de moléculas que se diferencian fácilmente a partir de la forma de las curvas características de sus niveles electrónicos. La figura 4.11 muestra los tres tipos de curvas de potencial correspondientes. Las moléculas en sentido estricto son las que tienen curvas de potencial tipo (a) y vienen caracterizadas por energías de ligadura del orden del eV y distancias internucleares del orden de $1A$. En estos casos los núcleos están ligados por verdaderas fuerzas de valencia, bien de origen iónico, bien de tipo covalente. Las moléculas que presentan curvas de tipo (b) reciben el nombre de moléculas de van der Waals, y en ocasiones no se consideran como verdaderas moléculas en la literatura científica. Su curva de potencial es muy poco profunda lo que da lugar a energías de ligadura del orden de $0.1eV$ y con su mínimo situado a distancias que oscilan entre $3A$ y $5A$. Sus átomos se atraen débilmente debido a los pequeños dipolos eléctricos que se forman en cada uno de ellos por la presencia de la carga de los átomos próximos. El tercer tipo viene caracterizado por curvas de tipo (c). No son en ningún caso verdaderas moléculas. Observese que su curva de potencial es siempre positiva y decreciente lo que da lugar sólo a fuerzas repulsivas. Se trata en realidad de estados de colisión de dos o más atómos que se comportan como lo haría una verdadera molécula en un estado muy excitado.

4.4. Problemas

4.4.1. Enunciados

1. [A] Utilize la tabla con las energías del espectro discreto del He y

   a) obtenga la longitud de onda asociada a la transición $(1s2p)^1P \rightarrow (1s^2)^1S$.

(http://fig.alqua.org)

Figura 4.11.: Niveles electrónicos asociados a los tipos básicos de moléculas

b) determine la transición correspondiente a la línea roja de $6678A$.

c) encuentre la transición asociada a la línea amarilla de $5785A$.

2. [A] Utilizando la aproximación de partícula independiente y el concepto de apantallamiento, intente obtener la energía del estado fundamental del helio y da el valor de la carga efectiva que "ve" cada electrón. *Dato*: $E_{EF}(He) = -24.58eV$. Tomamos como cero la energía del helio ionizado: $E_{EF}(He^{+}) = -54.4eV$.

3. [A] Calcule el momento magnético asociado a los niveles de energía más bajos del parahelio y del ortohelio. El momento magnético lo definimos como

$$\mathcal{M} = \frac{\mu_B}{\hbar}\left\langle \Phi_{1n;lm_l=l,sm_s=s} \left| \sum \mathcal{L}_{z_i} + g_s \sum \mathcal{S}_{z_i} \right| \Phi_{1n;lm_l=l,sm_s=s} \right\rangle$$

4. [A] Calcule el radio cuadrático medio del estado fundamental del He y a partir de él obtenga una estimación del tamaño de este átomo. El radio cuadrático medio se define como $rqm = \left\langle \sum r_i^2 \right\rangle$.

5. [T] Obtenga una estimación de las energías de los niveles $(1s, nx(l))X(l)$ del He, despreciando la integral de intercambio y resolviendo de forma semicuantitativa la integral directa.

6. En la molécula de HCl se observa un cierto número de líneas de absorción cuyas energías (en cm^{-1}) son: 83.03, 103.73, 124.30, 145.03, 165.51 y 185.86. ¿Se trata de transiciones electromagnéticas asociadas al espectro vibracional o al rotacional?. En el primer caso ¿cúal es la frecuencia característica?. En el segundo ¿cúal es el momento de inercia y qué valores del momento angular les corresponden?.
nota: En las transiciones entre niveles moleculares asociados al mismo nivel electrónico se cumplen las siguientes reglas de selección: $\Delta n = \pm 1$, $\Delta i = \pm 1$.

7. Considere la energía de una molécula en la aproximación

$$E = E_{0e} + \frac{1}{2}\mu\omega^2(\mathcal{R} - \mathcal{R}_m)^2 + \frac{\hbar^2}{2\mu\mathcal{R}^2} i(i+1).$$

Encuentre la posición en que la energía es mínima y calcule el momento de inercia utilizando la nueva posición de equilibrio. Demuestre que en estas condiciones la

energía rotacional es de la forma

$$E_{rot} = Ai(i+1) + B[i(i+1)]^2 + \cdots$$

8. Un nivel electrónico ligante puede describirse mediante el llamado potencial de MORSE

$$E_e(\mathcal{R}) = A\left\{\left[1 - \exp\left(-\frac{\mathcal{R}-\mathcal{R}_0}{B}\right)\right]^2 - 1\right\}$$

a) Explique el significado de los parámetros del pozo y haga un dibujo aproximado del mismo.
b) Si $A = 10eV$ y $\mathcal{R}_0 = 1A$ obtenga B a partir de la energía vibracional de punto cero que vale $0.5eV$.

9. La figura muestra la energía potencial del nivel ligante de dos moléculas diatómicas homonucleares que poseen la misma masa reducida. Se pide que determine:
a) ¿Cúal de ellas viene caracterizada por una mayor distancia internuclear?.
b) ¿Cúal de ellas posee mayor energía vibracional de punto cero?.
c) ¿En cúal de ellas es mayor le momento de inercia?.

(http://fig.alqua.org)

4.4.2. Algunas soluciones

2. Para obtener la energía del fundamental utilizamos $n_a = n_b = 1$ ya que suponemos los dos electrones en el mismo nivel. La expresión de la energía en la aprox. de partícula independiente es

$$E_{n_a n_b} = -\left(\frac{1}{n_a^2} + \frac{1}{n_b^2}\right) Z^2 E_I + E_I\left(He^+\right) = -\left(\frac{1}{n_a^2} + \frac{1}{n_b^2}\right) Z^2 E_I + 54.4eV$$

Para el fundamental

$$E_{11} = -Z^2 E_I + 54.4eV$$

Aquí no hemos tenido en cuenta el apantallamiento. Para hacerlo substituimos $Z = 2$ por una cierta Z_{ef} y así:

$$E_{EF} = -2E_I Z_{ef}^2 + 54.4eV = -24.58eV$$

Despejando la carga efectiva obtenemos

$$Z_{ef} = 1.7$$

es decir, que cada uno de los dos electrones “ve”, por culpa de la presencia del otro, no 2 protones, sino 1.7. Este resultado es muy parecido al que obtenemos con el método variacional:

$$Z_{ef} = Z - \frac{5}{16}$$

5. Introducción a la física estadística: distribución de Maxwell-Boltzmann

5.1. Introducción

A lo largo del curso hemos estudiado sistemas constituidos por pocas partículas en interacción. Se trata de los ejemplos más sencillos de átomos y moléculas. En general, este tipo de sistemas pueden contener, a lo sumo, cientos de partículas. En adelante trataremos de forma simplificada sistemas que poseen un número de partículas del orden de N_A (número de Avogadro). Ejemplos característicos de este tipo de sistemas son un gas molecular contenido en una vasija, los electrones (cuasi)libres de un metal o el plasma que forma parte de una enana blanca.

Este capítulo supondrá una introducción a los métodos que la Física Estadística utiliza para estudiar estos sistemas. Además introduciremos como ejemplo más sencillo de las nuevas idéas la distribución de Maxwell–Boltzmann (MB). Ésta describe las ocupaciones de los estados accesibles por las partículas de un sistema clásico. El siguiente capítulo se dedicará al estudio estadístico de sistemas cuánticos formados por partículas idénticas.

5.1.1. Física estadística

La Termodinámica aborda el estudio de los sistemas macroscópicos sin tener en cuenta cúales son sus constituyentes básicos ni sus interacciones. Para ello introduce las llamadas *variables de estado* que caractericen de modo unívoco el estado macroscópico del sistema. Las variables de estado no son independientes, sino que están relacionadas las unas con las otras por ligaduras entre las que podemos distinguir:

- *leyes universales* independientes del sistema utilizado. Son los principios fundamentales de la termodinámica y son insuficientes para especificar la evolución del sistema.

- *ecuaciones de estado* propias de cada sistema. La Termodinámica no fundamenta el origen de estas ecuaciones.

Por su parte, la física estadística intenta obtener una caracterización del sistema partiendo de la naturaleza de sus constituyentes y de las interacciones ente los mismos. Utiliza métodos estadísticos para obtener los valores medios de las magnitudes, y a veces, sus fluctuaciones en el tiempo. Normalmente estos valores medios son, o están relacionados con el valor típico de cada magnitud en el equilibrio. De esta forma podemos predecir

a partir de primeros principios las propiedades más importantes de un sistema termodinámico y, en particular, las ecuaciones de estado.

Macroestados y microestados

Vamos a considerar un sistema aislado que ocupa un volumen bien definido V. De acuerdo con la termodinámica N, V y E son variables adecuadas para caracterizar el equilibrio[1]. Inicialmente el sistema no se encontrará en una situación de equilibrio por lo que hay que añadir una serie de variables macroscópicas adicionales, α para describir completamente el sistema. Llamaremos *macroestado* del sistema al conjunto

$$\{E, V, N, \alpha(t)\}.$$

Si quisiéramos hacer una descripción en mecánica clásica del sistema, deberíamos dar sus coordenadas y momentos: especificar el *microestado.*

$$\{\mathbf{q}_i(t), \mathbf{p}_i(t)\}_{i=1\ldots N},$$

o de forma compacta

$$\begin{aligned}\mathbf{Q}(t) &\equiv (\mathbf{q}_1(t), \mathbf{q}_2(t), \ldots, \mathbf{q}_N(t)),\\ \mathbf{P}(t) &\equiv (\mathbf{p}_1(t), \mathbf{p}_2(t), \ldots, \mathbf{p}_N(t)).\end{aligned}$$

Cada par $\mathbf{Q}, \mathbf{P}$ define un punto en un espacio de dimensión $6N$, el *espacio de fases del sistema,* de forma que un microestado en mecánica clásica define un punto en dicho espacio. La evolución temporal del sistema se asimila a una trayectoria en el espacio de fases.

Es posible deducir propiedades muy generales sobre el comportamiento de las trayectorias en el espacio de las fases pero, es imposible medir experimentalmente o calcular la trayectoria específica de un sistema macroscópico. Para obtenerla utilizaríamos las las ecuaciones de HAMILTON asociadas al hamiltoniano del sistema que supondremos de la forma

$$H(\mathbf{Q}, \mathbf{P}) = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i>j=1}^{N} V(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|).$$

Las ecuaciones de evolución son entonces

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{Q}} &= \frac{\partial H(\mathbf{Q}, \mathbf{P})}{\partial \mathbf{P}},\\ \dot{\mathbf{P}} &= -\frac{\partial H(\mathbf{Q}, \mathbf{P})}{\partial \mathbf{Q}},\end{aligned}$$

con $6N \approx 10^{24}$ condiciones iniciales

$$\begin{aligned}\mathbf{Q}^{(0)} &= \mathbf{Q}(\mathbf{t} = 0),\\ \mathbf{P}^{(0)} &= \mathbf{P}(\mathbf{t} = 0).\end{aligned}$$

[1] Normalmente se emplearía la temperatura T y no la energía del sistema. Sin embargo para llegar a una definición estadística de la temperatura es preferible partir de la energía

El almacenamiento de las condiciones iniciales requiere un disco de aproximadamente $10^{16}Gb$ y el cálculo de la trayectoria en un ordenador que proporcionase $1Gflop$ requeriría del orden de $10^{16}s.$ por cada incremento elemental del tiempo[2].

Es evidente que el estudio teórico de estos sistemas necesita una aproximación radicalmente diferente. Como primer paso en sea dirección nos interesa trazar la relación existente entre macro y microestados. Lo primero que podemos afirmar es que dicha relación no es biunívoca, ya que existen muchísimos microestados correspondientes a un sólo macroestado. Consideremos, por ejemplo, la ecuación

$$H(\mathbf{Q},\mathbf{P}) = E,$$

que determina el lugar geométrico de todos los puntos del espacio de fases que son compatibles con una energía E. Esta ligadura reduce el espacio accesible a una (hiper)superficie en el espacio de fases que posee $6N-1$ dimensiones. La imposición de que el volumen sea una constante V, reduce aún más la región accesible dentro del espacio de las fases pero el <<volumen>>de la misma sige siendo enorme, es decir, nunca dejaremos de tener un conjunto enorme de puntos del espacio de fase asociados a cada macroestado.

Ejemplo. Consideremos una partícula bajo el hamiltoniano armónico

$$H(p,q) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kq^2.$$

La ecuación

$$H(p,q) = E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kq^2,$$

nos conduce a una elipse sobre el espacio de fases como lugar geométrico de los (micro) estados accesibles.

$$\left(\frac{p}{\sqrt{2mE}}\right)^2 + \left(\frac{q}{\sqrt{\frac{2E}{k}}}\right)^2 = 1$$

Podemos ver que a un sólo macroestado (caracterizado por la energía) le corresponde una infinidad de microestados.

5.2. Hipótesis ergódica

Esta idéa debida a Boltzmann es la que permite transformar un problema dinámico en un problema estadístico. Sea una magnitud física A cuyo valor en un instante t se relaciona con el micrestado del sistema como $A(t) = A(\mathbf{Q}(t), \mathbf{P}(t))$.

1. Si estudiamos la evolución temporal del sistema durante un lapso de tiempo suficientemente largo observamos que, independientemente de la situación inicial, el equilibrio se alcanza rapidamente. Por ello, la magnitud $A(t)$ toma durante casi todo el intervalo de estudio un valor igual al del equilibrio. Esto es, el promedio

[2] Actualmente se puede estudiar la evolución temporal de sistemas clásicos constituidos por varios millones de partículas.

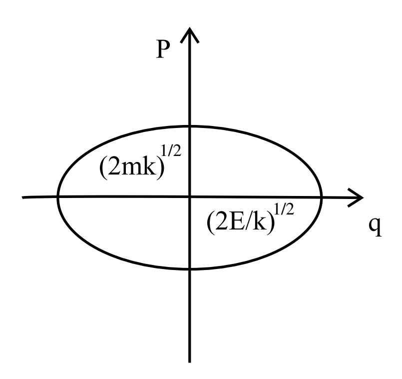


Figura 5.1.: Trayectoria del oscilador armonico unidimensional en el espacio de fases.

temporal de la magnitud durante un intervalo temporal suficientemente largo es indistinguible de A_{eq}. Así

$$A_{eq} = \lim_{\tau\to\infty} \overline{A(t)} = \lim_{\tau\to\infty} \frac{1}{\tau}\int_0^\tau A\left(\mathbf{P}\left(t\right), \mathbf{Q}\left(t\right)\right) dt$$

2. Esta ecuación relaciona el valor de la magnitud en el equilibrio con la trayectoria del sistema en el espacio de las fases $\mathbf{P}(t)$, $\mathbf{Q}(t)$. Dado que no podemos calcularla explícitamente se hace necesario introducir una hipótesis simplificatoria. La *hipótesis ergódica* supone que a lo largo de su evolución temporal la trayectoria del sistema en el espacio de fases pasa un mismo número de veces por todos y cada uno de los puntos[3] de dicho espacio compatibles con las condiciones macroscópicas dadas (enegía, volumen...). En otras palabras, todos los puntos de la región del espacio de las fases definida por el estado macroscópico son igualmente probables.

3. Evitamos así el cálculo de integrales temporales que a su vez requieren conocer la trayectoria del sistema en el espacio de las fases. Si llamamos $R(E,V,N)$ a la región de acceso permitido por las ligaduras macroscópicas y $\Omega(E,V,N)$ a su volumen tenemos

$$A_{eq} = \frac{1}{\Omega}\int_R A\left(\mathbf{Q},\mathbf{P}\right)\, d\mathbf{Q}\, d\mathbf{P}$$

con lo que se pasa de un promedio temporal a un promedio espacial sobre un subconjunto del espacio de las fases. El problema ahora es esencialmente geométrico.

5.3. Equilibrio en física estadística

La hipótesis ergódica permite, entre otras cosas, comprender desde un punto de vista microscópico como se alcanza el equilibrio rapidamente cuando el número de grados

[3]Esto es una versión simplificada. Una versión moderna es una afirmación no sobre todos los puntos, sino sobre una partición suficientemente fina.

de libertad (N) es muy grande. Sea R la región del espacio de las fases compatible con las condiciones macroscópicas impuestas al sistema (E, V, N) y que se subdivide en regiones R_{α_i} según las condiciones adicionales que se añaden para distinguir situaciones diferentes a la de equilibrio. Cada una de estas regiones define un macroestado E, V, N, α_i. Supongamos que una de las regiones R_{α_i} ,R_{α_M} por ejemplo, es extraordinariamente grande en comparación con las demás. Esto implica (hipótesis ergódica) que el sistema, sea cual sea su estado inicial, pasará la mayor parte del tiempo en la región R_{α_M}. Dicho de otra manera los valores promedio de las diferentes magnitudes serán los correspondientes a los puntos (microestados) de esta región. Podemos decir que la región R_{α_M} define realmente el equilibrio.

Por supuesto tenemos todo el derecho a preguntarnos porqué el espacio de fases de un sistema debe estar dividido de esta forma tan peculiar. Veamos un ejemplo sencillo que ilustra que las cosas suceden así, siempre que el número de partículas sea suficientemente grande.

Ejemplo Consideremos un sistema formado por N osciladores unidimensionales cuya energía total es igual a E.

El hamiltoniano del sistema viene dado por la expresión

$$H(\mathbf{P}, \mathbf{Q}) = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 q_i^2 \right),$$

y haciendo el cambio de variables $x = \frac{p}{\sqrt{2m}}$, $y = \sqrt{\frac{m}{2}}\omega q$ nos queda

$$H(\mathbf{P}, \mathbf{Q}) = \sum_{i=1}^{N} \left(x_i^2 + y_i^2 \right).$$

De esta forma el volumen en el espacio de las fases será

$$\Omega(E, V, N) = \int_{H(\mathbf{Q},\mathbf{P})=E} dp^N dq^N = \left(\frac{2}{\omega}\right)^N \int_{\sum(x_i^2+y_i^2)=E} dx^N dy^N.$$

Ahora bien la última integral caracteríza la superficie de una esfera de radio $\sqrt{E}$ en un espacio de $2N$ dimensiones y por lo tanto

$$\Omega(E, V, N) = \left(\frac{2}{\omega}\right)^N \frac{\pi^N}{\Gamma(N)} E^{N-1} \simeq \left(\frac{2\pi}{\omega}\right)^N \frac{E^N}{N!},$$

donde hemos usado que $N \simeq N-1$. El equilibrio de un sistema de partículas libres se caracteriza porque cada una de ellas porta una energía $\varepsilon = \frac{E}{N}$ de modo que N_1 partículas cualesquiera tendrán una energía igual a $\frac{N_1}{N}E$. Consideremos ahora una situación en la que las primeras $N_1 \leq N$ partículas poseen una energía $E_1 = \lambda E$, $\lambda \in [0, 1]$ y las restantes $N_2 = N - N_1$ portan una energía $E_2 = (1-\lambda)E$. En general se tratará de un estado fuera del equilibrio. Si admitimos que la fracción λ está fija entonces el número N_1 de partículas juega el papel de etiqueta α. Cuando $N_1 = \lambda N$ estaremos en la situación de equilibrio ya que en este caso se cumplirá que $E_1 = \lambda E = \frac{N_1}{N}E$. El volumen en el espacio de las fases asociado al macroestado en el que N_1 partículas portan una energía λE puede obtenerse repitiendo los cálculos anteriores

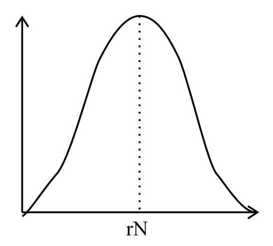


Figura 5.2.: Una binomial se confunde con una gaussiana centrada en λN

N	$\overline{N_1}$	σ	$\frac{\sigma}{\overline{N_1}}$
100	50	5	$\frac{1}{10}$
1000	500	$5\sqrt{10}$	$\frac{1}{10\sqrt{10}}$
10^{24}	$\frac{10^{24}}{2}$	5×10^{11}	10^{-12}

Cuadro 5.1.: Algunos ejemplos con $\lambda = \frac{1}{2}$

$$\Omega(E_1, N_1, E_2, N_2, V) \simeq \left(\frac{2\pi}{\omega}\right)^N \frac{E_1^{N_1}}{N_1!}\frac{E_2^{N_2}}{N_2!} = \Omega(E, V, N)\frac{N!}{N_1!N_2!}\lambda^{N_1}(1-\lambda)^{(N-N_1)}$$

Como todos los microestados del espacio de fases son igualmente probables, la probabilidad de dicho macroestado será

$$P(E_1, N_1, E_2, N_2, V) = \frac{\Omega(E_1, N_1, E_2, N_2, V)}{\Omega(E, V, N)} = \frac{N!}{N_1!N_2!}\lambda^{N_1}(1-\lambda)^{(N-N_1)} = B(N,\lambda)(N_1)$$

donde B es una distribución binomial. Como N es un número muy grande la distribución binomial se confunde con una distribución normal de media $\overline{N_1} = \lambda N$ y desviación típica $\sigma = \sqrt{\lambda(1-\lambda)N}$. Como N es un número enorme, de hecho es del orden de N_A, su raiz $\sqrt{N}$ es despreciable frente a él. Es decir, el intervalo alrededor de la media donde la distribución de probabilidad toma valores apreciables es extraordinariamente pequeño. Por lo tanto sólo aquellos macroestados donde $N_1 \simeq \lambda N$ tienen una probabilidad apreciable de ocurrir.

5.4. Definición estadística de entropía

La entropía S es introducida en 1850 por CLAUSIUS. Se trata de una variable de estado cuya variación entre dos macroestados muy próximos viene dada por

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T},$$

donde δQ_{rev} es el calor interacambiado con el entorno durante un proceso reversible que pasa de un estado a otro. El segundo principio de la Termodinámica afirma que

- $dS = 0$ para un sistema aislado y en equilibrio y además $S = S_{max}$

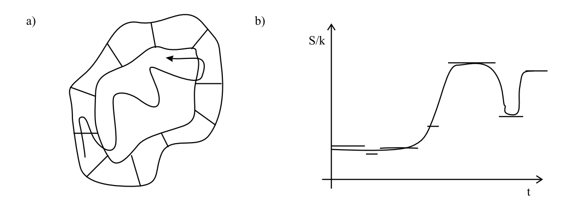


Figura 5.3.: a) Trayectoria en el espacio de fases y b) la función $\frac{S}{k}(t)$

- $dS > 0$ en procesos irreversibles.

Según lo explicado cuando el sistema evoluciona hacia el equilibrio va atravesando pequeñas regiones de no equilibrio y tiende hacia la zona de mayor volumen del espacio de fases, la que agrupa un numero gigantesco de microestados. Entonces es razonable establecer un principio que vincule volumen del espacio de fases y entropía por medio de una función f creciente. Así

$$S = f(\Omega).$$

Por otro lado sabemos que la entropía es una variable extensiva de forma que si el sistema consta de dos partes con entropías S_1 y S_2 respectivamente, se cumplirá que $S = S_1 + S_2$. Ahora bien el número de microestados compatibles con el macroestado del sistema total es $\Omega = \Omega_1\Omega_2$ ya que por cada microestado en el subsistema 1 tenemos Ω_2 en el subsistema 2. De modo que

$$\begin{array}{rclcl} S & = & S_1 + S_2 & = & f(\Omega) & = & f(\Omega_1\Omega_2) \\ S & = & S_1 + S_2 & = & f(\Omega_1) + f(\Omega_2) \end{array}$$

con lo que concluimos que $f(\Omega_1\Omega_2) = f(\Omega_1) + f(\Omega_2)$. Este resultado condujo a Boltzmann a postular que:

$$S = k \log \Omega$$

donde Ω es el volumen del espacio de las fases accesible o, dicho de otro modo, el número de microestados accesibles en un macroestado determinado. Como la entropía termodinámica tiene dimensiones de $[ET^{-1}]$ es necesario introducir una constante k que posea dichas unidades. Recibe el nombre de *constante de* Boltzmann y vale $k = 8.631 \times 10^{-5} eVK^{-1}$. Más adelante obtendremos esta valor estudiando desde un punto de vista estadístico el gas ideal y comparando las predicciones obtenidas con los datos experimentales.

Por último es conveniente comentar que mientras el segundo principio de la Termodinámica establece que S nunca decrece en el marco de la Física Estadística este es un hecho posible, pero altamente improbable: sólo ocurrirá durante intervalos de tiempo extraordinariamente pequeños de forma que es muy difícil observar el fenómeno y, en promedio, la entropía resulta ser una función creciente.

5.5. Paso a la Mecánica Cuántica

En esta sección intentaremos adaptar de una forma sencilla (y alejada del procedimiento general) los conceptos anteriores a la Mecánica Cuántica. Supondremos que el hamiltoniano del sistema, aislado y formado por un número de partículas $N \gg 1$ que ocupan un volumen V constante, es del tipo

$$H = \sum_{i=1}^{N} h\,(i) = \sum_{i=1}^{N} t\,(i) + v\,(i)$$

donde el potencial a un cuerpo v puede caracterizar un campo externo (independiente del tiempo) que actua sobre las partículas del sistema, o bien representar una interacción promedio sobre la partícula generada por las restantes. Este potencial promedio puede obtenerse utilizando el método variacional, normalmente en su versión HARTREE-FOCK. Este método funciona mejor cuanto mayor sea el número de partículas. Introducimos las autofunciones y autoenergías del operador correspondiente h

$$\mathsf{h}\phi_a^{k_a} = \varepsilon_a \phi_a^{k_a}$$

donde ahora $a = 1, 2\ldots$ enumera las energías y $k_a = 1, 2 \ldots g_a = \deg\left(\varepsilon_a\right)$ las degeneraciones. Las autoenergías son, en general, funciones del volumen y del número de partículas

$$\varepsilon_a = \varepsilon_a\left(V, N\right)$$

La ocupación del nivel ε_a la cuantificamos por el número entero n_a y llamaremos *distribución* $\{n_a\}$ a la colección de ocupaciones de los distintos niveles. Evidentemente

$$N = \sum_a n_a$$

Por otra parte, en el tema anterior obtuvimos que las autoenergías de un hamiltoniano a un cuerpo son

$$E = \sum_a n_a \varepsilon_a$$

Para conectar con los conceptos precedentes consideremos una magnitud física cuyo valor para una sola partícula, $f(\varepsilon_a)$, es función del nivel en el que se encuentra la partícula. Por ejemplo, si dicha magnitud es una componente del momento angular tendremos

$$L_\alpha(\varepsilon_a) = \langle \phi_a | \, \mathsf{L}_\alpha \, | \phi_a \rangle$$

Supongamos que f es extensiva de manera que para su valor total (para las N partículas) es

$$F\left(\{n_a\}\right) = \sum_a n_a f\left(\varepsilon_a\right)$$

Parece razonable que en este formalismo el papel de macroestado venga representado por la distribución $\{n_a\}$ de partículas en los distintos niveles de energía accesibles. El volumen

de la región del espacio de las fases asociada a unas ciertas condiciones macroscópicas se substituye por la función $\Omega(\{n_a\})$ que nos da el número de formas distinguibles en que podemos distribuir las N partículas en los niveles del sistema de forma que las ocupaciones den lugar a la distribución $\{n_a\}$. Cada una de dichas formas juega aquí el papel de microestado. Al equilibrio le corresponde, de todas las distribuciones posibles, aquella $\{n_a^{eq}\}$ que maximíza Ω.

El valor de F en el equilibrio se calculará, de acuerdo con la hipótesis ergódica, como un promedio sobre todos los microestados posibles. En términos de distribuciones

$$F_{eq} = \frac{\sum_{\{n_a\}} \Omega(\{n_a\}) F(\{n_a\})}{\sum_{\{n_a\}} \Omega(\{n_a\})}$$

Hacemos la aproximación

$$\begin{aligned} F &\simeq \frac{\Omega(\{n_a^{eq}\}) F(\{n_a^{eq}\})}{\Omega(\{n_a^{eq}\})} \\ &= \sum_a n_a^{eq} f(\varepsilon_a) \end{aligned}$$

Por lo tanto el valor en la situación de equilibrio, de cualquier magnitud extensiva es función de las ocupaciones n_a^{eq}. Podemos introducir también el valor medio por partícula de una magnitud como

$$\overline{f} = \frac{F_{eq}}{N} = \frac{1}{N} \sum_a n_a^{eq} f(\varepsilon_a)$$

El objetivo prioritario es obtener las ocupaciones en el equilibrio para lo cual procederemos como sigue:

1. deduciremos la expresión funcional de $\Omega(\{n_a\})$, que depende profundamente de la naturaleza de los constituyentes del sistema, es decir, de que sean distinguibles o no, y en este caso, de si son bosones o fermiones

2. maximizaremos dicha función.

Ejercicio (para distinguir microestado y distribución). Sea un sistema formado por 3 partículas que pueden ocupar 2 niveles de energía ε_1 con $g_1 = 2$ y ε_2 con $g_2 = 2$. Enumere todos los microestados que corresponden a $n_1 = 1$ y $n_2 = 2$ según que

1. Las partículas sean distinguibles

2. las partículas sean indistinguibles

Al resolver este tipo de problemas se suele considerar cada nivel de energía como una caja dividida en un número de subcajas igual a la degeneración. Entonces el número de microestados viene dado por las diferentes formas en que podemos distribuir las partículas (3) en las celdillas (4), cumpliendo las restricciones dadas ($n_1 = 1$ y $n_2 = 2$). Se puede

1. etiquetar las partículas mediante letras ó números si son distinguibles. En nuestro problema obtenemos $\Omega(1, 2) = 24$.

(http://fig.alqua.org)

Figura 5.4.: Cajitas, cajitas...

2. representarlas por puntos (u otro simbolo) si son indistinguibles.
   a) Los bosones pueden apilarse en el mismo estado de forma que $\Omega(1,2) = 6$.
   b) Los fermiones no (repulsión efectiva...) con lo cual $\Omega(1,2) = 2$.

5.6. Distribución de Maxwell-Boltzmann

Se llama así a la ley que obedecen las ocupaciones en el equilibrio $\{n_a^{eq}\}$ de un sistema formado por un número enorme N de partículas *distinguibles* que están sometidas a las condiciones macroscópicas establecidas en la sección anterior, es decir, $\sum_a n_a = N = cte$ y $\sum_a n_a \varepsilon_a = E = cte$. Tradicionalmente se adjetiva la estadística de MB como *clásica*. Sería más apropiado considerarla como una estadística cuántica válida en aquellos casos en los que el principio de simetrización asociado a la indistinguibilidad de las partículas idénticas tiene escasa importancia. Al final del capítulo 6 estudiaremos en que límites ocurre esto.

El primer paso es obtener $\Omega(\{n_a\})$. Supongamos que las ocupaciones de los niveles $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \cdots$ con degeneraciones $g_1, g_2, \cdots$ respectivamente son $n_1, n_2, \cdots$. La ocupación del primer nivel con n_1 partículas cualesquiera puede obtenerse de

$$\binom{N}{n_1} g_1^{n_1}$$

formas distintas ya que las partículas son distinguibles y apilables en un mismo estado. Para el segundo encontramos

$$\binom{N-n_1}{n_2} g_2^{n_2}$$

posibilidades distinguibles de ocuparlo con n_2 partículas. Y así sucesivamente de modo que el número total de formas distinguibles en las que podemos otener la distribución dada es

$$\begin{aligned} \Omega(\{n_a\}) &= \frac{N!}{n_1!\,(N-n_1)!}\frac{(N-n_1)!}{n_2\,(N-n_1-n_2)!}\cdots g_1^{n_1} g_2^{n_2}\cdots \\ &= N!\prod_a \frac{g_a^{n_a}}{n_a!} \end{aligned}$$

Para determinar cúales son las ocupaciones en el equilibrio es preciso maximizar esta función teniendo en cuenta que las n_a no son independientes, sino que satisfacen las

restricciones sobre la energía total y número de partículas. Trabajaremos con el logaritmo de la función Ω por comodidad. Así,

$$\begin{aligned}\log\Omega &= \log N! + \sum_a \log g_a^{n_a} - \sum_a \log n_a! \\ &= \log N! + \sum_a n_a \log g_a - \sum_a \log n_a!\end{aligned}$$

Admitiremos que $N \gg 1$ implica que las ocupaciones individuales también son $n_a \gg 1$ lo que permite

1. eliminar los factoriales mediante la aproximación de STIRLING:

$$\log n_a! \simeq n_a \log n_a - n_a.$$

2. tratar las ocupaciones como cantidades continuas.

Con objeto de aplicar los multiplicadores de LAGRANGE, introducimos la nueva función

$$\Phi\left(\{n_a\}, \alpha, \beta\right) = \log\Omega + \alpha\left(N - \sum_a n_a\right) + \beta\left(E - \sum_a n_a\varepsilon_a\right),$$

donde, ahora sí, las ocupaciones n_a se tratan como independientes lo mismo que las dos variables adicionales α y β. El punto crítico queda definido por las ecuaciones

$$\begin{aligned}\frac{\partial\Phi}{\partial\alpha} &= 0, \\ \frac{\partial\Phi}{\partial\beta} &= 0,\end{aligned}$$

que implican respectivamente que $N - \sum_a n_a = 0$ y que $E - \sum_a n_a\varepsilon_a = 0$, y

$$\frac{\partial\Phi}{\partial n_b} = 0,$$

de dondel deducimos que $\log g_b - \log n_b - \alpha - \beta\varepsilon_b = 0$.

Admitiremos que este (único) punto es el máximo de la función de forma que la ocupación del nivel ε_b en el equilibrio es

$$n_b^{eq} = g_b e^{-\alpha-\beta\varepsilon_b}$$

donde los valores de α y β quedan determinados por los valores de E y N. En efecto,si definimos la *función de partición del sistema,* $Z(\beta)$:

$$Z(\beta) = \sum_a g_a e^{-\beta\varepsilon_a}$$

tenemos que

$$N = \sum_a n_a^{eq} = e^{-\alpha}\sum_a g_a e^{-\beta\varepsilon_a} = e^{-\alpha} Z(\beta)$$

(http://fig.alqua.org)

Figura 5.5.: Aspecto de la distribución de Maxwell-Boltzmann: $\frac{n}{g}(\varepsilon)$

lo que establece una relación entre los dos parámetros

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{Z(\beta)},$$

y nos permite escribir las ocupaciones en el equilibrio como

$$n_b^{eq} = \frac{N}{Z(\beta)} g_b e^{-\beta\varepsilon_b},$$

expresión que se conoce con el nombre de distribución Maxwell-Boltzmann.

De la segunda restricción asociada a la energía se deduce que β es dependientes de la energía total del sistema[4]

$$\begin{aligned} E &= \sum_a n_a^{eq} \varepsilon_a \\ &= \sum e^{-\alpha} g_a e^{-\beta\varepsilon_a} \varepsilon_a \\ &= \frac{N}{Z(\beta)} \sum_a \varepsilon_a \left(g_a e^{-\beta\varepsilon_a} \right) \\ &= -\frac{N}{Z(\beta)} \frac{\mathrm{d}\left(\sum g_a e^{-\beta\varepsilon_a}\right)}{\mathrm{d}\beta} \\ &= -N \frac{\frac{\mathrm{d}Z(\beta)}{\mathrm{d}\beta}}{Z(\beta)} \\ &= -N \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta} \left(\log Z(\beta)\right), \end{aligned}$$

e invirtiendo la relación encontraríamos β como función de la energía interna del sistema E. Este resultado nos indica que el parámetro β debe estar muy relacionado con la temperatura del sistema. Veremos más adelante que β está relacionado con la temperatura como $\beta = \frac{1}{kT}$. Esta expresión nos permite dibujar la distribución de MB para distintas temperaturas Cuando la temperatura es baja (β alta) la pendiente de la exponencial es pronunciada con lo cual solamente los niveles de menor energía tienen ocupaciones

[4] En realidad no depende sólo de E, sino también de N y V porque la fdp Z depende de los niveles de energía que a su vez dependen de V y quizá de N.

apreciables. Por el contrario, los niveles de energía más altos están sensiblemente ocupados cuando la temperatura es suficientemente alta (β pequeña) (el decaimiento de la exponencial es suave).

Si F es una magnitud extensiva cualquiera

$$\begin{aligned} F &= \sum_a n_a^{eq} f(\varepsilon_a) \\ &= \frac{N}{Z(\beta)} \sum_a g_a e^{-\beta\varepsilon_a} f(\varepsilon_a) \end{aligned}$$

y el valor medio por partícula es

$$\overline{f} = \frac{F}{N} = \frac{1}{Z(\beta)} \sum_a g_a e^{-\beta\varepsilon_a} f(\varepsilon_a)$$

5.7. El parámetro β y el equilibrio térmico

Con esta sección iniciamos un camino que nos permitirá demostrar que $\frac{1}{\beta} = kT$ y, además, familiarizarnos con el formalismo que hemos introducido. Hemos visto que β es una función de la energía interna del sistema y dado que sabemos (por la termodinámica) que esta variable está intimamente relacionada con la temperatura debemos concluir lo mismo para β. Para profundizar más en esta idea demostraremos primero que este parámetro satisface también una "ley 0". Consideremos dos sistemas aislados y caracterizados por las variables N, E, V y N', E', V' respectivamente y tales que sus niveles vienen caracterizados por energías y degeneraciones ε_a, g_a y ε'_a, g'_a.

La fdp del primer sistema es

$$Z(\beta) = \sum_a g_a e^{-\beta\varepsilon_a}$$

y de ella puedo obtener el valor de β como función de la energía

$$\beta = \beta(E),$$

expresión válida en el equilibrio. Procediendo de la misma forma para el segundo sistema tenemos

$$Z'(\beta) = \sum_a g'_a e^{-\beta\varepsilon'_a}$$

y

$$\beta' = \beta'(E')$$

A priori ambos valores son distintos, tanto porque las fdp son diferentes como porque las energías internas de los dos sistemas también lo son. Ahora permitimos interaccionar a los dos sistemas intercambiando energía, pero no materia. En cualquier caso el nuevo supersistema se encuentra aislado del entorno de modo que las nuevas cantidades conservadas son

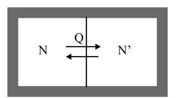


Figura 5.6.: Sistema para establecer la relación entre β y T.

$$\begin{aligned} N &= \sum_a n_a \\ N' &= \sum_a n'_a \end{aligned}$$

y la energía total

$$E_{tot} = E + E' = \sum_a n_a \varepsilon_a + \sum_a n'_a \varepsilon'_a$$

Obviamente para obtener la nueva distribución en el equilibrio debemos identificar la función $\Omega\left(\{n_a\}, \{n'_a\}\right)$. Por consideraciones combinatorias esta función, que da el número de formas distinguibles de construir una distribución, es el producto:

$$\Omega\left(\{n_a\}, \{n'_a\}\right) = N!N'! \left(\prod_a \frac{(g_a)^{n_a}}{n_a!}\right) \left(\prod_a \frac{(g'_a)^{n'_a}}{n'_a!}\right)$$

A continuación hay que determinar el máximo de esta función por el método de los multiplicadores de Lagrange. Definiendo la función

$$\Phi\left(\{n_a\}\{n'_a\}, \alpha, \alpha', \beta\right) = \log\Omega + \alpha\left(N - \sum_a n_a\right) + \alpha'\left(N' - \sum_\iota n'_a\right) + \beta\left(E_{tot} - \sum_a n_a \varepsilon_a - \sum_a n'_a \varepsilon'_i\right)$$

y procediendo como antes tenemos

$$\begin{aligned} n_a^{eq} &= g_a e^{-\alpha} e^{-\beta\varepsilon_a} \\ \left(n'_a\right)^{eq} &= g'_a e^{-\alpha'} e^{-\beta\varepsilon'_a} \end{aligned}$$

Estas expresiones nos proporcionan las nuevas distribuciones en el equilibrio que ahora si dependen de un único parámetro β. La razón la encontramos en el hecho de que la cantidad conservada es la energía total y no las de las dos partes. Podemos enunciar una ley idéntica a la ley cero de la termodinámica.

Enunciado de la ley 0 Dos sistemas diferentes que interaccionan entre sí intercambiando energía y en equilibrio estadístico deben tener el mismo valor del parámetro β.

Todo esto ahonda más en nuestra convicción de que existe una relación intima entre temperatura y β, o sea, $\beta = \beta(T)$. Para obtener la relación exacta estudiamos el sistema macroscópico más sencillo posible.

5.8. El gas ideal clásico

Sea un sistema aislado de su entorno, formado por N partículas *puntuales y distinguibles* contenidas en un recipiente de volumen V y que no interaccionan entre sí. Para facilitar los cálculos supondremos que el recipiente es un cubo de lado L, aúnque las expresiones que obtendremos tienen validez cualquiera que sea la forma del recipiente. El hamiltoniano de este sistema es una suma de términos a un cuerpo

$$\mathsf{H} = \sum_{i=1}^{N} \mathsf{h}(i)$$

con $h(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})$, y $V(\mathbf{r})$ cero para $r_\alpha \in (0, L)$ y ∞ en otro caso. Al tratarse de partículas puntuales solo existe energía cinética de translación. En FCI al estudiar este pozo 3D obtuvimos el siguiente espectro

$$E_{n_x,n_y,n_z} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right), \; n_\alpha \in \{1, 2 \ldots\}$$

Definimos las componentes del momento lineal de la partícula en unidades de $\hbar$ como

$$k_\alpha = \frac{\pi}{L} n_\alpha = \frac{n_\alpha}{(L/\pi)}$$

y su módulo $k = \sqrt{\sum_\alpha k_\alpha^2}$. En función de estas cantidades las energías son

$$\begin{aligned} E_{k_x,k_y,k_z} &= \frac{\hbar^2\left(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2\right)}{2m} \\ &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \end{aligned}$$

Podemos considerar los estados de una partícula como puntos en el espacio $\Re^3$ de momentos. Ahora bien, sólo los puntos con $k_\alpha \in \left\{\frac{\pi}{L}, \frac{2\pi}{L}, \frac{3\pi}{L} \ldots\right\}$ son estados permitidos ya que el momento se encuentra cuántizado. Nos interesa determinar el número de estados que hay en un cierto región del espacio de momentos con volumen Ω. Observamos que cada estado (punto) permitido lleva asociado una pequeña celdilla de volumen $\left(\frac{\pi}{L}\right)^3$. En el interior de dicha celdilla no puede haber otro estado. Entonces, para estimar el número de puntos contenidos en una región del espacio de momentos podemos dividir su volumen Ω por el de la celdilla básica. La aproximación es mejor a medida que L (V) crece ya que el volumen de la celdilla de reduce y su unión recubrirá de forma más perfecta la región Ω. . Veamos un ejemplo en $2D$.

Ejemplo A cada punto le corresponde una celdilla de área $\left(\frac{\pi}{L^2}\right)$. Si consideramos la región $\left\{x, y / k_x^2 + k_y^2 \leq 6\frac{\pi}{L}\right\}$, el número de estados podemos obtenerlo por la cuenta de la vieja y es 22. Utilizando la aproximación descrita más arriba tenemos

$$n = \frac{\Omega}{(\pi/L)^2} = \frac{\frac{1}{4}\pi\left(\frac{6\pi}{L}\right)^2}{(\pi/L)^2} = 9\pi \simeq 28$$

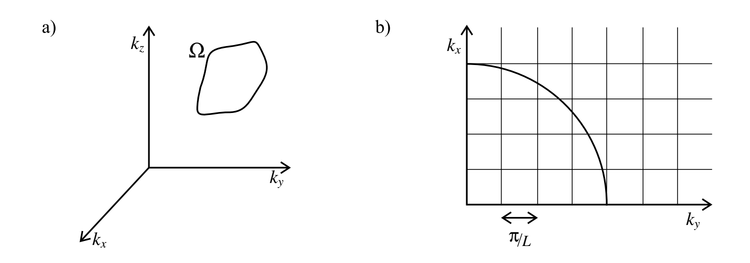


Figura 5.7.: a) Situación general 3D. b) Caso del ejemplo (2D).

El error cometido es relativamente importante pero a medida que L crece la celdillas básicas se hacen más pequeñas y por tanto la partición que definen lo suficientemente fina coma para que recubre correltamente la región.

De la relación entre energía y momento podemos despejar el módulo de éste

$$k(\varepsilon) = \sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}}$$

Es evidente que los estados con energía ε se sitúan sobre el primer octante de una esfera en el espacio de momentos cuyo radio viene dado por la expresión anterior. Y los estados con energías en el intervalo $(\varepsilon\, \varepsilon + \delta\varepsilon)$ ocupan un octante de cáscara esférica cuyo espesor es

$$\begin{aligned} dk &= d\left(\sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}}\right) \\ &= \sqrt{\frac{m}{2\hbar^2\varepsilon}} d\varepsilon \end{aligned}$$

Ahora estamos en disposición de calcular el número de estados cuya energía está en el intervalo anterior. Éste será

$$g(\varepsilon)\, d\varepsilon = \frac{d\Omega}{(\pi/L)^3}$$

donde

$$d\Omega = \frac{1}{8} 4\pi k^2(\varepsilon)\, dk = \left(\frac{\pi^2 m^3}{2\hbar^6}\right)^{\frac{1}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon$$

y, así

$$g(\varepsilon)\, d\varepsilon = V \left(\frac{m^3}{2\pi^4\hbar^6}\right)^{\frac{1}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon$$

El conocimiento de la degeneración $g(\varepsilon)\, d\varepsilon$ nos permite calcular la fdp del sistema. Para ello efectuamos la aproximación

$$Z(\beta) = \sum_a g_a e^{-\beta\varepsilon_a} \;\; \rightarrow \;\; \int_0^\infty d\varepsilon g(\varepsilon)\, e^{-\beta\varepsilon}$$

de donde

$$
\begin{aligned}
Z(\beta) &= V\left(\frac{m^3}{2\pi^4\hbar^6}\right)\int_0^\infty \varepsilon e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon \\
&= V\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{\frac{3}{2}}
\end{aligned}
$$

Finalmente, la relación entre β y la energía del gas ideal se obtiene utilizando la fórmula

$$E = -N\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta}\left(\log Z(\beta)\right)$$

y

$$
\begin{aligned}
\log Z(\beta) &= \log\left(V\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{\frac{3}{2}}\right) \\
&= \log\left(V\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right) - \frac{3}{2}\log\beta
\end{aligned}
$$

de forma que

$$E = \frac{3N}{2\beta}$$

Así estamos en disposición de realizar la conexión con la Termología. El calor específico a volumen constante es

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$$

y su valor es bien conocido experimentalmente para un gas ideal monoátomico

$$C_V^{exp} = \frac{3}{2}n_m R$$

donde $R = 5.19 \times 10^{19}\, eV K^{-1} mol^{-1}$se conoce *como constante de los gases perfectos* y n_m es el número de moles de substancia. Por tanto en un sistema a volumen constante la energía será

$$E^{exp} = \frac{3}{2}n_m RT$$

Comparando con la expresión hallada por razonamientos estadísticos tenemos para $n_m = 1\, mol$, $N = N_A$

$$E^{exp} = \frac{3}{2}mol\, RT = \frac{3N_A}{2\beta},$$

con lo cual

$$\beta = \frac{1}{\frac{mol\, R}{N_A}T} = \frac{1}{kT},$$

donde $k = \frac{mol\,R}{N_A} = 1.38\,10^{-16} ergK^{-1} = 8.63\,10^{-5} eVK^{-1}$recibe el nombre de constante de BOLTZMANN.

Para terminar esta sección daremos la forma continua de la distribución de MAXWELL-BOLTZMANN para un gas ideal

$$n_a = \frac{N}{Z} g_a e^{-\beta\varepsilon_a} \rightarrow dn(\varepsilon) = \frac{N}{Z} g(\varepsilon) e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon$$

O sea

$$\begin{aligned} dn(\varepsilon) &= \frac{N}{V}\left(\frac{2\pi^2\hbar^2\beta}{m}\right)^{\frac{3}{2}} V\left(\frac{m^3}{2\pi^4\hbar^6}\right)^{\frac{1}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon \\ &= 2\pi N\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon \\ &= 2\pi N\left(\frac{1}{\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon \end{aligned}$$

Si las cantidades representan el número de partículas que en el equilibrio ocupan el nivel ε_a, $dn(\varepsilon)$ representa el número de partículas que en el equilibrio poseen energías comprendidas en el intervalo $(\varepsilon,\, \varepsilon + d\varepsilon)$.

5.9. Entropía y primer principio

Podríamos pensar que la relación $\beta = \frac{1}{kT}$ es específica del gas ideal y que en otros sistemas más complejos la relación sea diferente. Para convencernos de lo contrario intentaremos reproducir algunas relaciones termodinámicas muy generales utilizando esta expresión y la definición estadística de entropía.

Un pequeño cambio en la energía del sistema es (1er ppo de la Termodinámica)

$$\begin{aligned} dE &= \delta Q - dW \\ &= \delta Q - pdV \end{aligned}$$

En nuestro formalismo, donde $E = \sum \varepsilon_a n_a$, un cambio infinitesimal de la energía puede escribirse como

$$\begin{aligned} dE &= d\left(\sum_a n_a\varepsilon_a\right) \\ &= \sum_a \varepsilon_a dn_a + \sum_a n_a d\varepsilon_a \end{aligned}$$

expresión completamente general ya que no depende de ninguna distribución en particular o, de de si el sistema está en equilibrio. Insistamos una vez más que las ε_a son funciones de (V, N). El primer término de dE, donde las energías individuales se conservan corresponde a un proceso a volumen constante , y el segundo está asociado a un cambio en el volumen[5].Tenemos separado dE, al igual que en termología, en dos términos: a volumen

[5]Nuestros sistemas conservan N mientras no digamos lo contrario.

constante y a volumen variable. Por lo tanto, hacemos la identificación

$$\begin{aligned}
\delta Q &= \sum_a \varepsilon_a dn_a \\
dW &= pdV \\
&= -\sum_a n_a d\varepsilon_a
\end{aligned}$$

Es interesante observar que un trabajo realizado por el sistema se hace a costa de modificar la energía interna modificando los niveles de energía, mientras que la transferencia de calor se produce por reorganización de las ocupaciones.

Una vez expresado el ppo en nuestro lenguage, pasamos a estudiar la entropía de un sistema de partículas distinguibles en equilibrio estadístico. En general

$$S = k \log \Omega,$$

y por tanto

$$S = k \log \left(N! \prod_a \frac{g_a^{n_a}}{n_a!} \right)$$

Utilizando Stirling

$$\begin{aligned}
S &\simeq k \sum_a \left(n_a \log g_a - \sum_a n_a \log n_a \right) + kN + k \log N!, \\
S &= -k \sum_a n_a \log \left(\frac{n_a}{g_a} \right) + cte.
\end{aligned}$$

En le equilibrio las ocupaciones vienen dadas por la distribución de Boltzmann, de manera que

$$\begin{aligned}
S &= -k \sum_a n_a^{eq} \left(\log \frac{N}{Z} - \frac{\varepsilon_a}{kT} \right), \\
&= \frac{1}{T} \sum n_a^{eq} \varepsilon_a - kN \log \frac{N}{Z}, \\
&= \frac{E}{T} - kN \log \frac{N}{Z},
\end{aligned}$$

expresiones en las que hemos despreciado los términos constantes y hemos utilizado la relación $\beta = \frac{1}{kT}$. Durante un proceso infinitesimal y reversible en el que en todo instante el sistema está en equilbrio podemos trabajar con la expresión precedente. Así, el cambio de la entropía será

$$\begin{aligned}
S &= \frac{E}{T} + kN \log \frac{Z}{N} \\
dS &= \frac{dE}{T} - \frac{E}{T^2} dE + kN \frac{dZ}{Z} \\
dZ &= d\left(\sum_a g_a e^{-\frac{\varepsilon_a}{kT}}\right) \\
&= \frac{1}{kT^2} \sum_a g_a \varepsilon_a e^{-\frac{\varepsilon_a}{kT}} dT - \frac{1}{kT} \sum_a g_a e^{-\frac{\varepsilon_a}{kT}} d\varepsilon_a \\
kN \frac{dZ}{Z} &= \frac{1}{T^2} \sum_a \left(\frac{N}{Z} g_a e^{-\frac{\varepsilon_a}{kT}}\right) \varepsilon_a \, dT - \frac{1}{T} \sum_a \left(\frac{N}{Z} g_a e^{-\frac{\varepsilon_a}{kT}}\right) d\varepsilon_a \\
&= \frac{1}{T^2} \left(\sum_a n_a^{eq} \varepsilon_a\right) dT - \frac{1}{T} \sum_a n_a^{eq} d\varepsilon_a \\
&= \frac{E}{T^2} dT + \frac{dW}{T}
\end{aligned}$$

Reuniendo los distintos términos

$$\begin{aligned}
dS &= \frac{dE}{T} - \frac{E}{T^2} dT + \frac{E}{T^2} dT + \frac{dW}{dT} \\
dE &= TdS - dW
\end{aligned}$$

Por lo tanto en un proceso reversible en el que no se realiza trabajo tenemos,

$$dE = dQ_{rev} = TdS$$

Obsérvese que para obtener la definición termodinámica de la entropía desde la definición estadística de BOLTZMANN es esencial admitir que $\beta = \frac{1}{kT}$. Sólo si esta relación es universalmente válida podemos deducir una expresión a partir de la otra.

5.10. Problemas

5.10.1. Enunciados

1. [A] Sea un sistema formado por 3 partículas que pueden ocupar dos niveles de energía ϵ_1 y ϵ_2 cada uno con una degeneración $g = 2$. Enumere todos los microestados correspondientes a la distribución $n_1 = 1$, $n_2 = 2$ según que a) las partículas sean distinguibles o b) indistinguibles.

2. [A] Un sistema consta de N=4000 partículas que pueden ocupar uno de los tres niveles de energía siguientes:

   $$\varepsilon_1 = 0, \;\; \varepsilon_2 = \varepsilon, \;\; \varepsilon_3 = 2\varepsilon$$

   Todos ellos poseen la misma degeneración.

a) Compare la probabilidad de la partición con

$$\begin{aligned} n_1 &= 2000 \\ n_2 &= 1700 \\ n_3 &= 300 \end{aligned}$$

con la correspondiente a $n_1^{'} = n_1 + 1$, $n_2^{'} = n_2 - 2$, $n_3^{'} = n_3 + 1$.

b) Deduzca las ocupaciones en el equilibrio.

3. [A] Un sistema está formado por un número enorme de partículas distinguibles que pueden encontrarse en los siguientes niveles de energía:

$$\varepsilon_a = (i-1)e, \ \ i = 1, 2, \cdots$$

a) demuestre que la función de partición del sistema es ($g_a = 1$)

$$Z = \frac{1}{1 - exp(-\beta e)}$$

b) obtenga la energía media por partícula

c) estudie los límites de alta y baja temperatura.

d) suponga que $e = 0.1eV$ y calcule $\frac{n_a^{eq}}{N}$ para $T = 0$ y $T = 10K$.

4. [A] El momento magnético de un átomo que posee momento angular $\vec{J}$ viene dado por

a)
$$\vec{M} = -g_L \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{J}.$$

b) y su energía de interacción con un campo magnético externo homogéneo y estacionario es

c)
$$E = -\vec{M} \cdot \vec{J} = g_L \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{J} \cdot \vec{B} = g_L \mu_B B m, \ \ m = -j, -(j-1), \cdots, j$$

d) a) Obtenga la función de partición de un sistema constituido por un número N de estos átomos en interacción con un campo magnético externo. b) Deduzca las ocupaciones en el equilibrio.

5. [A] Calcule la entropía de un gas ideal monoátomico en equilibrio.

6. [A] Un recipiente de volumen $2V$ está dividido en dos partes iguales mediante una pared de quita y pon. Inicialmente N átomos se encuentran en la primera mitad en una situación de equilibrio a la temperatura T. Se quita la pared y, en un breve lapso de tiempo, el gas inunda todo el recipiente y alcanza nuevamente el equilibrio.

a) Calcule el cambio de entropía.

b) Exprese el resultado anterior en términos de probabilidades.

7. [A] Deduzca la distribución de velocidades de MAXWELL a partir de la distribución de MB.
8. [A] Deduzca las expresiones de la velocidad más probable, media y cuadrática media de las partículas que forman un gas ideal clásico.
9. [A] Obtenga el número de partículas de una gas ideal cuya velocidad tiene componentes comprendidas entre v_x y $v_x + dv_x$, v_y y $v_y + dv_y$ v_z y $v_z + dv_z$.
10. [A] Deduzca la expresión de la distribución marginal asociada a la componente v_x.
11. [A] Demuestre que la ecuación de estado de un gas ideal viene dada por $PV = kNT$.

5.10.2. Algunas soluciones

Problema 3

Esencialmente, esto es un oscilador armónico (niveles de energía equiespaciados).

1. Demuestre que si las degeneraciones de los niveles son todas = 1 la función de partición del sistema es

$$Z(\beta) = \frac{1}{1 - e^{-\beta e}}$$

Tenemos

$$\begin{aligned} Z &= \sum_a e^{-\beta \varepsilon_a} \\ &= \sum e^{-\beta (i-1) e} \\ &= \sum \left(e^{-\beta e}\right)^{i-1} \\ &= 1 - e^{-\beta e} + \left(e^{-\beta e}\right)^2 + \ldots \\ &= \frac{1}{1 - e^{-\beta e}} \end{aligned}$$

2. Obtenga la energía media por partícula

$$\begin{aligned} \overline{\varepsilon} &= \frac{E}{N} = \frac{1}{N}\left(-\frac{N}{Z}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta} Z\right) \\ &= -\frac{\frac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}\beta}}{Z} \\ &= \frac{e}{e^{\beta e} - 1} \end{aligned}$$

3. Estudie el límite en que $\frac{e}{kT} \to 0, \infty$.

    a) $T \to 0$. En el límite de temperaturas muy bajas la energía media por partícula es muy baja, lo que quiere decir que sólo el primer nivel de energía tiene una ocupación significativa.

    b) $T \to \infty$. La energía media por partícula tiende a ∞, lo que quiere decir que todos los niveles del sistema tienen una cierta ocupación.

4. Calcule la relación de las ocupaciones en el equilibrio

$$\begin{aligned} \frac{n_a^{eq}}{N} &= \frac{g_a}{Z} e^{-\beta\varepsilon_a} \\ &= \left(1 - e^{-\beta e}\right) e^{-\beta(i-1)e} \\ &= \left(1 - e^{-\frac{e}{kT}}\right) e^{-\frac{i-1}{kT} e} \end{aligned}$$

Problema 4

1. La función de partición tiene siempre la expresión

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{m=-j}^{j} e^{-\beta\varepsilon(m)} \\ &= \sum_{m=-j}^{j} e^{-\beta g_L \mu_B m} \\ &= \sum_{m=-j}^{j} e^{-xm} \\ &= \ldots \\ &= \end{aligned}$$

   con lo que

$$Z = \frac{\sinh\left(\left(j + \frac{1}{2}\right) g_L \mu_B \frac{B}{kT}\right)}{\sinh\left(\frac{1}{2} g_L \mu_B \frac{B}{kT}\right)}$$

2. Las ocupaciones del estado con proyección m en el equilibrio, según la distribución de Maxwell, son

$$n_m^{eq} = \frac{N}{Z} g e^{-\beta\varepsilon}$$

   Como $\frac{\mu_B B}{k}$ tiene dimensiones de temperatura podemos usarlo como unidad de temperatura. El denominador es del orden, para un campo razonable

$$T_0 = \frac{10^{-4} eV}{10^{-4} eV K^{-1}} \simeq 1K$$

   con $g_L = 1$ y suponiendo que el nivel fundamental con $j = \frac{1}{2}$ se desdobla en dos al aplicar el campo magnético en dos subniveles, con $m = \pm\frac{1}{2}$ separados por $10^{-4} eV$.

Problema 5

Entropía de un gas ideal monoatómico

$$E = \frac{3}{2}kNT$$

de donde

$$\frac{E}{T} = \frac{3}{2}kN$$

$$Z = V\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{\frac{3}{2}} = V\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}$$

la entropía será

$$\begin{aligned} S_{eq} &= \frac{3}{2}kN + kN\log\left(\frac{V}{N}\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right) \\ &= \frac{3}{2}kN + kN\log\left(\frac{mk}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} + kN\log\left(\frac{V}{N}T^{\frac{3}{2}}\right) \\ &= S_0 + kN\log\left(\frac{V}{N}T^{\frac{3}{2}}\right) \end{aligned}$$

Imaginemos una caja dividida en dos partes iguales por una pared que se puede quitar. Si, teniendo todas las moléculas en un lado de la caja retiramos la pared, la temperatura y la energía interna se mantendrán invariadas (recordemos que se trata de un gas ideal). El incremento de entropía, sin embargo es muy grande. Si

$$\begin{aligned} S_1 &= kN\log\left(\frac{V}{N}T^{\frac{3}{2}}\right) \\ S_2 &= kN\log\left(\frac{2V}{N}T^{\frac{3}{2}}\right) \end{aligned}$$

se tiene $\Delta S = kN\log 2$ y $\frac{P_2}{P_1} = 2^N$. La probabilidad del segundo macroestado es mucho mayor.

Problema 11

Hemos visto que

$$\begin{aligned} kN\frac{dZ}{Z} &= kNd\left(\log Z\right) \\ &= \frac{E}{T^2}dT + \frac{dW}{T} \\ &= \frac{E}{T^2}dT + \frac{P}{T}dV \end{aligned}$$

y, por tanto, a temperatura constante

$$kNTd\left(\log Z\right)_T = PdV$$

con lo que

$$P = kNT\frac{\partial}{\partial V}\left(\log Z\right)_T$$

y, sin hacer las monstruosas integrales de la Teoría Cinética

$$\begin{aligned} Z &= V\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \\ \log Z &= \log V + f\left(T\right) \\ P &= kNT\frac{\partial}{\partial V}\left(\log V + f\left(T\right)\right)_T \\ &= \frac{kNT}{V} \end{aligned}$$

y $PV = kNT$.

6. Estadísticas Cuánticas

6.1. Indistinguibilidad y estadística

La indistinguibilidad de las partículas idénticas es una propiedad de los objetos cuánticos difícilmente comprensible desde el punto de vista clásico. Conduce de forma natural al principio o postulado de (anti)simetrización de la fdo y al principio de exclusión de Pauli en el caso de los fermiones. Todo ello afecta de manera radical a la dependencia de la función de volumen Ω en las ocupaciones. Para empezar no podemos etiquetar las partículas, lo que conduce a que solo podamos seleccionar de una forma distinguible una pequeña cantidad n de partículas del total N. Recordemos que en el caso de partículas distinguibles tenemos $\begin{pmatrix} N \\ n \end{pmatrix}$ formas diferentes de hacerlo. También se ve enormemente afectado el proceso de distribución de esa pequeña fracción de partículas en los g estados que forman un nivel degenerado. A este respecto será de utilidad recordar que aunque las partículas sean indistinguibles, los estados son perfectamente diferenciables por medio de sus números cuánticos (la proyección del momento angular pej) Además cuando se trata de fermiones, la ocupación de un nivel no puede exceder su degeneración. En caso contrario tendríamos al menos dos partículas en un mismo estado, lo cual violaría el principio de exclusión.

6.2. Distribución de Fermi-Dirac

Consideremos un sistema de N fermiones idénticos (electrones, protones, ...) en el interior de una cavidad de volumen V que impide cualquier intercambio de energía o partículas con el entorno. Admitiremos que los fermiones del sistema no interaccionan entre sí y que, en caso contrario, cada partícula siente una interacción promedio que depende de sus coordenadas y no de las coordenadas de las restantes partículas. Bajo estas hipótesis cada partícula puede ocupar unos niveles de energía $\{\varepsilon_a,\, g_a\}$, $a \in \{0, 1, 2, \cdots\}$. Las ocupaciones de los mismos deben cumplir que $n_a \leq g_a$.

Sea $\{n_a\}$una distribución de partículas sujeta a las dos ligaduras

$$\begin{aligned} N &= \textstyle\sum_a n_a \\ E &= \textstyle\sum_a \varepsilon_a \end{aligned}$$

que garantizan el aislamiento del sistema. Tal como se afirma en la introducción sólo existe una manera distinguible de esgoger $n_a \leq g_a$ fermiones de los N que forman el sistema. El reparto de esos fermiones en los estados del nivel i-ésimo (uno por estado a lo sumo) se efectua seleccionando n_a estados de los g_a que forman el nivel. Esta selección pueda hacerse de

$$\binom{g_a}{n_a}$$

formas distintas. Cuando consideramos todo el espectro, tenemos

$$\begin{aligned}\Omega\left(\{n_a\}\right) &= \prod_a \binom{g_a}{n_a} \\ &= \prod_a \frac{g_a!}{n_a!\left(g_a - n_a\right)!}\end{aligned}$$

Un hecho interesante es que si $n_a \ll g_a$ (límite de densidades bajas), entonces $\Omega \simeq \prod_a \frac{g_a^{n_a}}{n_a!} = \frac{1}{N!}\sigma^{MB}$. Es decir, la estadística de FD se confunde con la de MB.

El equilibrio viene caracterizado por aquella distribución que maximiza la función precedente. Utilizaremos el método de los multiplicadores de Lagrange para garantizar que se satisfagan las dos restricciones. Para ello introducimos la función auxiliar

$$\begin{aligned}\Phi\left(\{n_a\},\alpha,\beta\right) &= \log\Omega + \alpha\left(N - \sum_a n_a\right) + \beta\left(E - \sum_a n_a\varepsilon_a\right) \\ \log\sigma &= \log\left(\prod_a \frac{g_a!}{n_a!\left(g_a - n_a\right)!}\right) \\ &= \sum_a \left(\log\left(g_a!\right) - \log\left(n_a!\right) - \log\left(\left(g_a - n_a\right)!\right)\right)\end{aligned}$$

donde hemos utilizado la función $log(\Omega)$ en vez de Ω por simplicidad. Como en un sistema macroscópico las ocupaciones satisfacen que $n_a \gg 1$, podemos usar la aproximación de Stirling de manera que

$$\log\Omega = \sum_a \left(g_a\log g_a - n_a\log n_a - \left(g_a - n_a\right)\log\left(g_a - n_a\right)\right)$$

y tratar los números de ocupación como variables continuas. En el máximo de Φ obtendremos

$$\begin{aligned}\frac{\partial\Phi}{\partial\alpha} &= 0 \\ \frac{\partial\Phi}{\partial\beta} &= 0\end{aligned}$$

que conducen respectivamente a la conservación del número total de partículas y de la energía. Por último

$$\frac{\partial\Phi}{\partial n_b} = 0$$

conduce a las ocupaciones en el equilibrio. Se cumple que

$$\begin{aligned}-\log n_b^{eq} - 1 + \log\left(g_b - n_b^{eq}\right) + 1 - \alpha - \beta\varepsilon_b &= 0 \\ \log\frac{g_b - n_b^{eq}}{n_b^{eq}} &= \alpha + \beta\varepsilon_b\end{aligned}$$

de donde

$$n_b^{eq} = \frac{g_b}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_b}+1}$$

Esta ley para las ocupaciones en el equilibrio $\{n_a^{eq}\}$ se conoce como distribución (estadística) de FERMI-Dirac (ESFD). De forma análoga a la esMB, los valores de α y β se obtienen a partir de los valores de la energía total y del número de partículas. En esta estadística α tiene una gran importancia, especialmente a temperatura cero. Normalmente se escribe en función de un nuevo parámetro μ (llamado *potencial químico* y con dimensiones de energía), como $\alpha = -\beta\mu$. Así:

$$n_a^{eq} = \frac{g_a}{e^{\beta(\varepsilon_a-\mu)}+1}$$

A partir de la conservación del número total de fermiones

$$N = \sum_a \frac{g_a}{e^{\beta(\varepsilon_a-\mu)}+1}$$

podemos relacionar μ con β, N y V [1], aunque al ser constantes los dos últimos, no se suele considerar la dependencia en los mismos. Por lo tanto escribimos simplemente $\mu = \mu(\beta)$. La forma concreta de esta función es compleja, y salvo en ciertos límites no se puede obtener de manera analítica. De la relación

$$E = \sum_a \frac{\varepsilon_a g_a}{e^{\beta(\varepsilon_a-\mu)}+1}$$

se obtiene $\beta = \beta(E)$. No es muy complicado demostrar que $\beta = \frac{1}{kT}$(de hecho lo haremos en los problemas).

6.2.1. Distribución de FD a $T = 0$

Debido a la dependencia en el potencial químico es difícil trabajar con esta distribución. A temperatura cero, sin embargo, la situación se simplifica bastante. Estudiemos el límite cuando $T \to 0$.

- Cuando $\varepsilon_a < \mu(0)$ el exponente es una cantidad negativa por lo que $e^{(\cdots)} \to 0\, T \to 0$ y en consecuencia $\lim_{T\to 0} n_a^{eq} = g_a$.
- Cuando $\varepsilon_a > \mu(0)$ tenemos $\lim_{T\to 0} n_a^{eq} = 0$.
- Si existiese un nivel $\varepsilon_a = \mu(0)$, entonces $\lim_{T\to 0} n_a^{eq} = g_a/2$.

Por tanto

$$\lim_{T\to 0} n_a^{eq} = \lim_{T\to 0} \frac{g_a}{e^{(\varepsilon_a-\mu(0))/kT}+1} = \begin{cases} g_a & \varepsilon_a < \mu(0) \\ 0 & \varepsilon_a > \mu(0) \end{cases}$$

[1] La dependencia en el volumen de la vasija se encuentra en los niveles de energía

(http://fig.alqua.org)

Figura 6.1.: Aspecto de la distribución de equilibrio $\frac{n_a^{eq}}{g_a}$ en función de ε_a. El escalón corresponde a $T = 0$, y la curva a trazos a $T \ll 1$.

Constatamos que hay una energía umbral $\varepsilon_F = \mu(0)$, llamada energía de Fermi, que marca una diferencia de comportamiento notable de las ocupaciones de los niveles del sistema. Si la energía es inferior a ε_F la ocupación coincide con la degeneración g_a. A energías por encima del nivel de Fermi, las ocupaciones son estrictamente cero. Por lo tanto, todas las partículas que forman el sistema se encuentran ocupando los niveles que se encuentran por debajo del nivel de Fermi. En estas circunstancias se dice que el sistema está degenerado. A temperatura $T = 0$ la representación gráfica de la (esFD) es la de la función escalón, mientras que a temperaturas ligeramente superiores se produce un suavizamiento de la misma.

6.3. El gas ideal en la esFD

Esta sección esta dedicada a obtener algunas de las expresiones generales que caracterizan un gas ideal de fermiones, esencialmente a $T = 0$, sin especificar el tipo de partícula o cúal es el sistema. Puede tratarse del gas de (cuasi)libres en un sólido o que forma parte del plasma de una enana blanca, etc.

La degeneración de un nivel de energía ε de la partícula en la caja cúbica de volumen V será la misma que en la esMB:

$$g(\varepsilon)\,d\varepsilon = g_s V \left(\frac{m^3}{2\pi^4\hbar^6}\right)^{\frac{1}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon$$

donde hemos añadido la degeneración de espín, $g_s = 2s + 1$. Como los fermiones son partículas de espín semientero, $g_s = impar$. En concreto, para los electrones tenemos dos proyecciones de espín posibles con lo cual $g_s = 2$. El número de partículas en el nivel en cuestión es en general

$$dn(\varepsilon) = g_s V \left(\frac{m^3}{2\pi^4\hbar^6}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon_a-\mu)/kT} + 1}$$

y a $T = 0$ donde el denominador es la unidad para $\varepsilon < \varepsilon_F$

$$dn(\varepsilon) = \begin{array}{c} g_s V \left(\frac{m^3}{2\pi^4\hbar^6}\right)^{\frac{1}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon, \ \varepsilon < \varepsilon_F \\ 0, \ \varepsilon > \varepsilon_F \end{array}$$

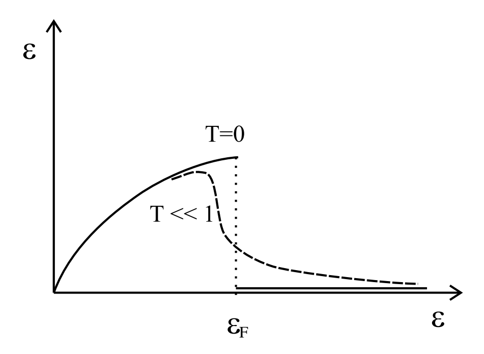


Figura 6.2.: $\frac{dn}{d\varepsilon}$ en función de ε.

La representación gráfica del número de partículas por intervalo unidad de energía es la que se muestra en la figura 6.2 Partiendo de la siguiente expresión para N es posible calcular ε_F

$$\begin{aligned} N &= \int_0^\infty dn\left(\varepsilon\right), \\ &= g_s V \left(\frac{m^3}{2\pi^4\hbar^6}\right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon, \\ &= \frac{2}{3} g_s V \left(\frac{m^3}{2\pi^4\hbar^6}\right)^{\frac{1}{2}} \varepsilon_F^{\frac{3}{2}}, \end{aligned}$$

y despejando ε_F

$$\begin{aligned} \varepsilon_F &= \left(\frac{3}{2}\frac{N}{g_s V}\left(\frac{m^3}{2\pi^4\hbar^6}\right)^{-\frac{1}{2}}\right)^{\frac{2}{3}} \\ &= \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{6\pi^2}{g_s}\frac{N}{V}\right)^{\frac{2}{3}} \end{aligned}$$

El nivel de Fermi es inversamente proporcional a la masa de la partícula. A medida que la partícula se hace más masiva se mueve más lentamente y su energía cinética se reduce. Por el contrario, crece con la densidad $n = N/V$ a la potencia $2/3$ lo cual es consecuencia directa del ppo de exclusión. Como los fermiones no pueden apilarse en un mismo estado a medida que añadimos más partículas, éstas deben ocupar niveles de

mayor energía. La energía interna es

$$\begin{aligned} E &= \int_0^\infty \varepsilon dn(\varepsilon) \\ &= g_s V \left(\frac{m^3}{2\pi^4\hbar^6}\right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon \\ &= \frac{2g_s V}{5} \left(\frac{m^3}{2\pi^4\hbar^6}\right)^{\frac{1}{2}} \varepsilon_F^{\frac{5}{2}} \\ &= \frac{3}{5}\left(\frac{2}{3} g_s V \left(\frac{m^3}{2\pi^4\hbar^6}\right)^{\frac{1}{2}} \varepsilon_F^{\frac{3}{2}}\right) \varepsilon_F \end{aligned}$$

Dicho de otro modo (y siempre a $T = 0$)

$$E = \frac{3}{5} N\varepsilon_F \rightarrow \varepsilon = \frac{3}{5}\varepsilon_F$$

Temperatura pequeña pero no nula

Cuando $T \ll 1$ puede demostrarse que las correciones a las expresiones obtenidas más arriba son

$$\begin{aligned} \mu(T) &= \varepsilon_F \left(1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\varepsilon_F}\right)^2 + \ldots\right) \\ E &= \frac{3}{5} N\varepsilon_F \left(1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\varepsilon_F}\right)^2 + \ldots\right) \end{aligned}$$

Las expresiones anteriores forman parte de un desarrollo en serie y para poder guardar solo los dos primeros términos, debe cumplirse que $\left(\frac{kT}{\varepsilon_F}\right) \ll 1$. En un gas de electrones libres en un metal, $\varepsilon_F \sim 1eV$ lo que implica que para poder utilizar dichas fórmulas $kT \ll 1eV$, y dado que $k \sim 10^{-4} eVK^{-1}$ concluimos que $T \ll 10^4 K$. Como la temperatura ambiente es del orden de $10^2 K$, podemos utilizar estas expresiones para estudiar un gas ideal a temperatura ambiente. En particular el calor específico a volumen constante viene dado por

$$\begin{aligned} C_V &= \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \\ &= \frac{\pi^2}{2} kN \left(\frac{kT}{\varepsilon_F}\right) \end{aligned}$$

De acuerdo con la ley de Dulong y Petit el calor específico molar, de practicamente cualquier sólido, se aproxima a un valor constante $3R$ para temperaturas superiores a la llamada temperatura de Debye. Ésta es una propiedad característica de cada substancia y, en general, es del orden de $10^2 K$. Según el resultado anterior

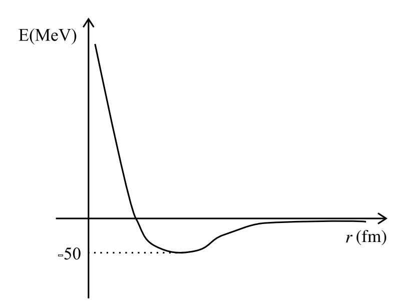


Figura 6.3.: Comportamiento radial de las fuerzas fuertes para una parte radial simétrica y una parte de espín simétrica (pueden tenerlo simétrico porque no son partículas idénticas). Observamos su variación violenta, pasando de ser atractiva a pocos fm a muy repulsiva para distancias inferiores a $1fm$.

$$\frac{C_V}{mol\, R} = \frac{C_V}{kN_A} = \frac{\pi^2}{2}\left(\frac{kT}{\epsilon_F}\right) \ll 3$$

Esto significa que la contribución de los electrones (cuasi)libres al calor específico de un metal es practicamente nula y que éste se debe casi completamente a las oscilaciones colectivas de los iones de la red cristalina.

6.3.1. El núcleo como un gas ideal de Fermi

Vamos a introducir el núcleo como un sistema formado por Z protones y N neutrones ($Z + N = A$ nucleones[2]) en interacción fuerte. Como consecuencia del balance entre su energía cinética y la potencial, un núcleo ocupa una región cuyo tamaño es del orden del fermi $\left(10^{-6}nm\right)$. Protones y neutrones son fermiones de espín $s = \frac{1}{2}$, masa muy similar[3] y aproximadamente igual a $1GeV$. La carga del protón es $q_p = +e$ y la del neutrón es $q_n = 0$. Las fuerzas que ligan los nucleones son extraordinariamente fuertes y violentas. Su forma es bastante compleja y no se conoce con gran exactitud[4]. *A priori,* debido a la extraordinaria intensidad y variación violenta de las fuerzas nucleares esperamos que las propiedades más importantes del núcleo sean muy distintas a las de un gas ideal de fermiones. Sin embargo, este modelo permite explicar, aunque sea cualitativamente,

[2]Hoy el número másico A está comprendido entre 1 y aproximadamente 280.
[3]Su masa no es idéntica porque su estructura interna formada por quarks no es la misma.
[4]la fuerza entre nucleones es a la fuerza entre quarks y gluones lo que la de VdW entre dos átomos es a la electromagnética entre núcleos y electrones. Se sabe relativamente poco de la interacción nuclear a baja energía, aúnque existen modelos fenomenológicos, que establecen que la interacción es de corto alcance y depende de

- la distancia
- el espín ya que existen términos como el espín–órbita y el tensor que depende la orientación relativa de los espines respecto a la línea que une los nucleones.

Por otro lado no depende de la carga (para una misma configuración orbital y de espín la interacción entre los dos nucleones no depende de su carga).

algunas de dichas propiedades. La razón de esta coincidencia se debe de nuevo al ppo de exclusión de Pauli.

Vamos pues a considerar el núcleo como un sistema formado por dos gases de Fermi, uno de protones y otro de neutrones, en un recipiente de volumen V en cuyo interior cada partícula siente un potencial $V_0 < 0$ (homogéneo, estacionario y atractivo). Este potencial simula de forma promediada la interacción entre los nucleones. En los límites de la región que ocupa el núcleo el potencial se hace infinito, lo que simula el efecto de las paredes.

Más adelante necesitaremos la relación que existe entre el tamaño del núcleo y el número de nucleones que lo forman. Si admitimos que tiene forma esférica, lo cual es cierto para el estado fundamental de buena parte de los núcleos, su volumen es

$$\mathsf{V} = \frac{4\pi}{3} R^3,$$

y empíricamente se sabe que

$$R = r_0 A^{\frac{1}{3}}$$

con $r_0 \simeq 1.2 fm$. Se observa que el tamaño del núcleo crece de forma rápida con el número de partículas[5]

A $T = 0$ los fermiones de un gas ideal se encuentran apilados en los niveles de menor energía, por lo que esta imagen sirve efectivamente para describir el estado fundamental. La energía del estado fundamental se denomina energía de ligadura E_b ya que es exactamente la cantidad de energía que hay que proporcionar al núcleo para descomponerlo en A partículas libres. En nuestro modelo dicha energía es suma de la de los gases de protones y neutrones. Teniendo en cuenta que

$$\begin{aligned} \varepsilon_F^p &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{Z}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \\ \varepsilon_F^n &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \end{aligned}$$

podemos escribir

$$\begin{aligned} E_b &= E_p + E_n \\ &= \frac{3}{5} Z \varepsilon_F^p + \frac{3}{5} N \varepsilon_F^n + A V_0 \\ &= A V_0 + \frac{3\hbar^2}{10m} \left(\frac{3\pi^2}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \left(Z^{\frac{5}{3}} + N^{\frac{5}{3}} \right) \\ &= A V_0 + \frac{3\hbar^2}{10m} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{1}{r_0^2} \frac{Z^{\frac{5}{3}} + N^{\frac{5}{3}}}{A^{\frac{2}{3}}} \\ &= A V_0 + \xi \frac{Z^{\frac{5}{3}} + N^{\frac{5}{3}}}{A^{\frac{2}{3}}} \end{aligned}$$

[5] Por el contrario el átomo es un sistema que a medida que se le añaden partículas crece hacia adentro. Es decir el radio de los distintos niveles nl disminuye con Z.

Introduciendo la variable $D = N - Z$ tenemos que

$$\begin{aligned} N &= \frac{A}{2}\left(1 + \frac{D}{A}\right) \\ Z &= \frac{A}{2}\left(1 - \frac{D}{A}\right) \end{aligned}$$

de manera que la energía total es

$$E_b = AV_0 + \xi 2^{-\frac{5}{3}} A \left(\left(1 + \frac{D}{A}\right)^{\frac{5}{3}} + \left(1 - \frac{D}{A}\right)^{\frac{5}{3}} \right)$$

Ahora bien, para buena parte de los núcleos que se conocen se sabe que $\left|\frac{D}{A}\right| \ll 1$. Podemos pues intentar un desarrollo en serie[6]

$$\left(1 \pm \frac{D}{A}\right)^{\frac{5}{3}} = 1 \pm \frac{5}{3}\frac{D}{A} + \frac{5}{9}\left(\frac{D}{A}\right)^2 + \dots$$

Así

$$E_b = \left(V_0 + 2^{-\frac{2}{3}}\xi\right) A + 2^{-\frac{2}{3}} \frac{5}{9} \xi \frac{(N-Z)^2}{A}$$

Ejercicio Calcular ξ.

Solución: $\xi \simeq 30 MeV$. Hay que utilizar que

$$\begin{aligned} r_0 &= 1.2 fm \\ \hbar c &= 197\, fm\, MeV \\ mc^2 &= 10^3 MeV \end{aligned}$$

Comparemos ahora este resultado con el experimento. Hacia 1935 C.V. Weiszäcker propuso una fórmula empírica que da la energía del estado fundamental del núcleo.

$$E_b = -a_1 A + a_2 A^{\frac{2}{3}} + a_3 Z^2 A^{-\frac{1}{3}} + a_4 (N-Z)^2 A^{-1} + \delta$$

con $\delta = -a_5 A^{-\frac{3}{4}}$ para N, Z pares, $\delta = 0$ para N par y Z impar (o al revés) y $\delta = a_5 A^{-\frac{3}{4}}$ para N, Z impar. Los coeficientes toman los valores $a_1 = 16 MeV$, $a_2 = 18 MeV$, $a_3 = 1 MeV$, $a_4 = 24 MeV$ y $a_5 = 34 MeV$.

Utilizando el modelo del gas ideal hemos sido capaces de deducir la forma de dos de los cinco términos de la fórmula. Para entender las razones de este éxito parcial es necesario comprender el significado de los mismos.

1. *Término de volumen.* Pensemos en un pedazo de materia nuclear (un objeto infinito en el que no hay interacción de Coulomb; sólo fuerte). Por homogeneidad del espacio e isotropía de las fuerzas nucleares sabemos que si esto existiera debería tener densidad constante. Como la interacción nuclear es de corto alcance, cada

[6] $(1+x)^n = 1 + nx + \frac{1}{2}n(n-1)x^2 + \dots$

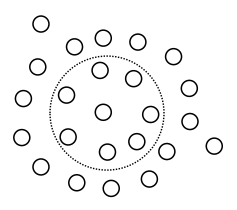


Figura 6.4.: Materia nuclear.

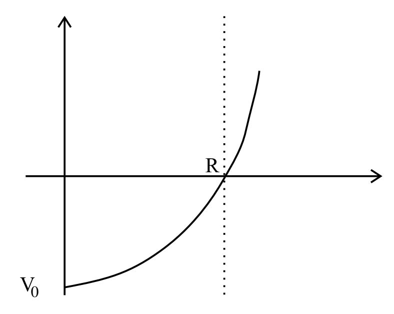


Figura 6.5.: Potencial corrector para encontrar el término de superficie.

nucleón sólo ve la influencia de sus primeros vecinos, y no interacciona con los que se encuentran más lejos. Eso viene representado por una circunferencia en la figura. Cada nucleón sentirá una energía de interacción debido a los n_{pv} primeros vecinos

$$\left(\overline{T}+\overline{V}\right)n_{pv}$$

La energía de un pedazo con A nucleones es

$$\left(\overline{T}+\overline{V}\right)n_{pv}A$$

es decir, es proporcional al número de partículas A.

2. *Término de superficie*. Ahora bien: materia nuclear es un sistema ficticio ya que hasta una estrella de neutrones es finita y posee una superficie. Los nucleones situados en o cerca de la superficie poseen un número de vecinos inferior que el que poseen los del interior. Utilizando el argumento del punto 1 vemos que la energía con la que están ligados al núcleo debe ser menor. Por ello debemos añadir un término positivo (que disminuye la energía del núcleo) y proporcional a a la superficie del núcleo. Ésta depende de R^2, que a su vez es (experimentalmente) proporcional a $A^{\frac{2}{3}}$. En el modelo propuesto supusimos que cualquier nucleón, bien en el interior, bien en la superficie del núcleo está sometido a un potencial constante V_0. Para simular este efecto de superficie deberemos usar un potencial como el de la figura (aunque es posible que al ser más complicado se pierda la analiticidad). Un ejemplo típico es el del oscilador armónico.

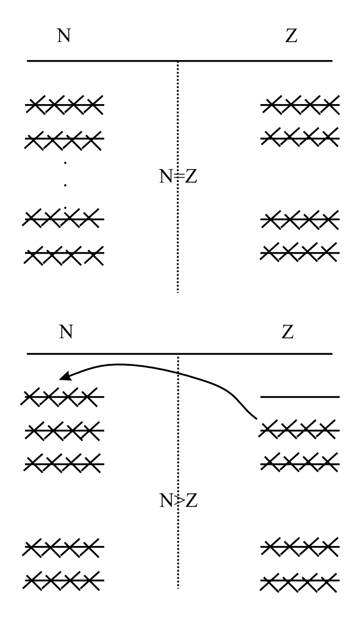


Figura 6.6.: Representación esquemática de los niveles de energía de neutrones y protones en una caja. Las partículas se representan por aspas y las energías de los niveles de la caja vienen dadas por $\varepsilon = \frac{\hbar\pi^2}{mL^2}\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right)$. En la parte superior $D = 0$ mientras que en la parte inferior tenemos $D > 0$ para A constante.

3. Es la energía de COULOMB de una esfera uniformemente cargada. Obviamente, nuestro modelo no consigue reproducirlo, ya que no hemos considerado en ningún momento la interacción electrostática entre los protones.

4. *Término de simetría.* En el modelo del gas ideal de FERMI este término está asociado exclusivamente al principio de exclusión de PAULI.

   De una figura a otra perdemos energía de ligadura (el núcleo se hace menos ligado) que podemos cuantificar como,

$$\begin{aligned}\Delta E &= -n_p^F \varepsilon_F + n_p^F \left(\varepsilon_F + \delta\varepsilon\right) \\ &= n_p^F \delta\varepsilon > 0\end{aligned}$$

   La conclusión es que que el ppo de exclusión favorece, dentro de los núcleos con un mismo número másico A, a aquel con $D = 0$. Esto es debido a que si pasamos de un núcleo con $N = Z$ a otro vecino transformando protones en neutrones, estos deberán situarse en niveles de energía más altos, ya que los inferiores se encuentran todos ocupados.

5. *Término de apareamiento.* Proviene de la peculiar forma que tiene la parte de corto alcance de la interacción nuclear y, claro está, no puede surgir de un potencial estacionario y homogéneo V_0.

	experimento	modelo
a_1	16MeV	$V_0 + 2^{-\frac{2}{3}}\xi$
a_4	24MeV	$\simeq 10.5$MeV

Cuadro 6.1.: Valores predichos y experimentales

(http://fig.alqua.org)

Figura 6.7.: Diagrama de Segré.

Por comparación con el valor experimental de a_1, nuestro modelo predice que la energía promedio de un nucleón es $V_0 \simeq -35MeV$, lo que es aproximadamente correcto. Por lo que al segundo coeficiente se refiere, tenemos

$$a_4^{(Teor.)} = 2^{-\frac{2}{3}}\frac{5}{9}\xi \simeq 10.5MeV, \; a_4^{(Exp.)} \simeq 24MeV$$

Existe una fuerte discrepancia entre la teoría y el experimento, lo cual se debe a que no sólo el ppo de exclusión de Pauli, sino también la propia interacción fuerte favorecen que $N = Z$. La discrepancia se justifica porque nosostros sólo hemos incluido la interacción de forma indirecta a través del potencial constante V_0.

El diagrama de Segré es una representación de los núcleos conocidos en el plano N, Z. Los núcleos ligéros (A pequeño) tienden a concentrarse sobre la recta $N = Z$, lo cual está de acuerdo con nuestras predicciones. Por el contrario, los núcleos más pesados se desvían hacia la zona con $N > Z$ para contrarestar el efecto de la interacción coulombiana que crece rapidamente con el número de protones.

6.4. Sistema de bosones: BE

Sea un conjunto enorme de $N \gg 1$ bosones idénticos que no interaccionan entre sí o, cuyas interacciones pueden aproximarse por un potencial promedio que, cada partícula

(http://fig.alqua.org)

Figura 6.8.: Parábolas de masa.

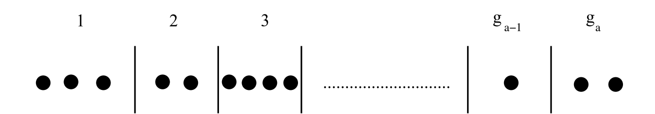


Figura 6.9.: Diagrama de bolitas. [Sanchez]

siente debido a todas las demás. Además se encuentran contenidas en una vasija de volumen V que no permite intercambios de energía o materia con el entorno.

El postulado de simetrización no impone restricción alguna sobre los números de ocupación cuando trabajamos con bosones lo cual influye notablemente en la determinación de $\Omega\left(\{n_a\}\right)$. Al igual que en el caso de los fermiones, solo podemos seleccionar de una forma distinguible n de los N bosones. Sin embargo, la distribución de estos n bosones en un nivel de energía resulta más complicada que en el caso de que fueran fermiones. Un razonamiento directo da lugar a una expresión muy complicada

$$g_a + g_a\left(g_a - 1\right) + g_a\left(g_a - 1\right) + g_a\binom{g_a - 1}{2} + \dots$$

donde g_a es la degeneración del nivel en que distribuimos los bosones.

Como la suma anterior es muy complicada procedemos de forma radicalmente distinta. La separación entre dos estados de un mismo nivel se caracteriza por una barra vertical, y las partículas, por puntos. En total debemos tener $g_a - 1$ separadores y n_a partículas. Cambiar las ocupaciones corresponde a permutar barras y puntos simultáneamente. Todas las formas distinguibles de reparto las podemos conseguir construyendo todas permutaciones posibles de puntos y paredes. Pero al hacer esto estamos incluyendo las permutas de dos o más paredes entre sí o, de partículas entre sí, lo que no corresponde a cambiar las ocupaciones.. De modo que las formas de reparto diferentes son

$$\frac{\left(n_a + g_a - 1\right)!}{n_a!\left(g_a - 1\right)!} = \binom{n_a + g_a - 1}{n_a}$$

Y para el conjunto de niveles se tiene

$$\Omega\left(\{n_a\}\right) = \prod_a \binom{n_a + g_a - 1}{n_a}$$

Los pasos a seguir para encontrar la distribución de ocupaciones en el equilibrio son los habituales. Calculamos el logaritmo de la función anterior

$$\log\Omega\left(\{n_a\}\right) = \sum_a \left(\log\left(n_a + g_a - 1\right)! - \log n_a! - \log\left(g_a - 1\right)!\right)$$

y admitiremos que $n_a, g_a \gg 1$ lo que nos autoriza a usar n_a como variable continua y aplicar la fórmula de Stirling, $\log x! = x\log x - x$ para $x \gg 1$. Así

$$\log\Omega\left(\{n_a\}\right) \simeq \sum\left(n_a + g_a - 1\right)\log\left(n_a + g_a - 1\right) - n_a\log n_a - \left(g_a - 1\right)\log\left(g_a - 1\right)$$

Hallamos el máximo por el método de Lagrange. Introducimos la función auxiliar

$$\Phi\left(\{n_a\},\alpha,\beta\right)=\log\Omega+\alpha\left(N-\sum_a n_a\right)+\beta\left(E-\sum_a n_a\varepsilon_a\right)$$

y derivamos. Las dos ecuaciones

$$\begin{aligned}\frac{\partial\Phi}{\partial\alpha} &= 0\\ \frac{\partial\Phi}{\partial\beta} &= 0.\end{aligned}$$

garantizan la conservación del número de partículas y de la energía respectivamente. De la tercera

$$\frac{\partial\Phi}{\partial n_b}=0,$$

deducimos la expresión de las n_b^{eq}. En efecto,

$$\begin{aligned}\log\left(n_b^{eq}+g_b-1\right)-\log n_b^{eq}-\alpha-\beta\varepsilon_b &= 0,\\ \frac{n_b^{eq}+g_b-1}{n_b^{eq}} &= e^{\alpha+\beta\varepsilon_b},\end{aligned}$$

y por tanto

$$n_b^{eq}=\frac{g_b-1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_b}-1}$$

Como las degeneraciones g_b son muy grandes se suele aproximar $g_b-1\simeq g_b$

Los dos parámetros de la distribución tienen valores en el equilibrio que se relacionan con las cantidades conservadas. Procediendo como siempre encontramos

$$\begin{aligned}\beta &= \frac{1}{kT}\\ \alpha &= \alpha\left(T,N,V\right)\end{aligned}$$

Para α sólo existen expresiones analíticas sencillas en los límites de temperaturas muy altas o muy bajas. En cualquier caso, para que las ocupaciones de todos los niveles sean números positivos, el parámetro α debe satisfacer que

$$\alpha>min(\beta\varepsilon_a).$$

Si el nivel más bajo posee energía cero entonces α debe ser una cantidad positiva, hecho que, por ejemplo, no es necesariamente cierto en la esFD.

Las ocupaciones de los niveles de mayor energía crecen con la temperatura. Como puede observarse, el comportamiento es cualitativamente parecido al de la esMB. La pequeña diferencia es que la esBE favorece ligeramente las ocupaciones de niveles de menor energía. En efecto para α y β iguales en las dos estadísticas

$$\frac{n_a^{MB}}{n_a^{BE}}=1-e^{-\alpha-\beta\varepsilon_a}<1,$$

y para energías altas ($\beta\varepsilon_a\gg1$) la exponencial se hace casi cero y por tanto $n_a^{MB}\simeq n_a^{BE}$.

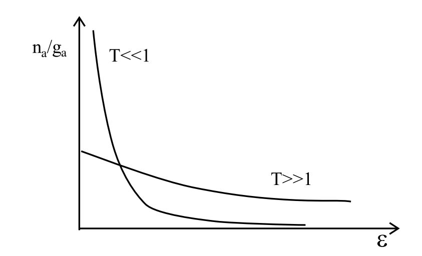


Figura 6.10.: $\frac{n_a}{g_a}$ vs. ε: distribución de BE para dos temperaturas $T \ll 1$ y $T \gg 1$.

6.5. El cuerpo negro

Como ejemplo de aplicación de la esBE estudiaremos el cuerpo negro. Se trata de un sistema ideal capaz de absorber toda la energía que incide sobre él. No existe ningún cuerpo negro real en la naturaleza, aúnque una buena aproximación sería una cavidad con un pequeño orificio en su pared. La posibilidad de que parte de la radiación que entra por el orificio vuelva a salir por él es muy pequeña si se satisfacen ciertas condiciones. La más importante es que las paredes interiores de la cavidad tengan un poder absorbente grande. Estas paredes además de absorber y reflejar la radiación incidente, *emiten* radiación. Los átomos de las mismas forma una red cristalina que oscila de modo colectivo. La red puede intercambiar energía con el campo electromagnético y también cada átomo individual mediante transiciones entre sus niveles atómicos.[7]

Trataremos el campo electromagnético en el interior de la cavidad como un gas de fotones. Es un gas ideal ya que no hay interacción entre los fotones. Los intercambios de energía entre el campo y la pared se producen mediante creación o destrucción de fotones. Por ello, y a diferencia de otros gase ideales, no impodremos ligadura alguna sobre el número de partículas. Veremos más adelante que en el equilibrio el número de fotones depende de T. La energía electromagnética en la cavidad, sin embargo, es una cantidad conservada. Como se sabe desde 1889, la potencia radiada, por unidad de superficie, por el orificio es

$$R\left(T\right) = \sigma T^4$$

lo que permite deducir la densidad de energía electromagnética a esa temperatura dentro de la cavidad como

$$\rho\left(T\right) = \frac{4\sigma}{c} T^4$$

Los fotones son bosones ($s = 1$) y obedecen la esBE. Las ocupaciones en el equilibrio son

$$n_a^{eq} = \frac{g_a}{e^{\frac{\varepsilon_a}{kT}} - 1}$$

ya que cuando el número de partículas no se conserva $\alpha = 0$.

[7]Como ya sabemos los niveles de energía atómicos están cuantizados y, por tanto, el intercambio de energía con el campo se realizan de manera discreta. Los cuántos de energía del campo se llaman *fotones*. También las oscilaciones de la red se hallan cuantizadas. Los cuántos de energía asociados a dichas oscilaciones se llaman *fonones*.

Dado que la cavidad tiene un tamño macroscópico los niveles de energía que pueden ocupar los fotones forman casi un continuo. Por ello procedemos a transformar las expresiones de la esBe para un espectro continuo. La fdo que caracteriza a un fotón dentro de la cavidad[8] es radicalmente diferente a la de una partícula no relativista con masa. Ahora bien, su función de onda debe anularse en las paredes, lo que sí da lugar a la cuantización del momento

$$\mathbf{k} = \frac{\pi}{L}\left(n_x, n_y, n_z\right), \ n_\alpha \in \mathcal{N}, \ \alpha = x, y, z$$

Lo que cambia radicalmente con respecto a casos anteriores es la relación entre la energía de la partícula y su momento. Si $k = \sqrt{\sum k_\alpha^2}$

$$\begin{aligned} \varepsilon &= c\left|\mathbf{p}\right| \\ &= c\hbar\left|\mathbf{k}\right| \\ &= c\hbar k \end{aligned}$$

de donde $k = \frac{\varepsilon}{\hbar c}$, lo que contrasta con el gas de MB (partículas no relativistas de masa m), que tiene una relación $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$.

Nos preguntamos cuántos estados tienen energía entre ε y $d\varepsilon$ (o bien, momento entre k y $k + dk$): $g\left(\varepsilon\right) d\varepsilon$.

$$\begin{aligned} g\left(\varepsilon\right) d\varepsilon &= g_s \frac{d\Omega\left(E\right)}{\left(\frac{\pi}{L}\right)^3} \\ &= g_s \frac{\frac{1}{8} 4\pi k^2 dk}{\left(\frac{\pi}{L}\right)^3} \\ &= g_s V \frac{\varepsilon^2 d\varepsilon}{2\pi^2 \hbar^3 c^3} \end{aligned}$$

Una segunda diferencia con el gas de partículas no relativistas es la degeneración de espín. En principio, dado que el fotón posee espín $s = 1$ sería $g_s = 2s + 1 = 3$. Pero esto no es verdad debido a la forma que tiene la ecO relativista que satisface la fdo del fotón. La fdo con proyección de espín 0 no satisface dicha ecuación , por lo que sólo puede tener proyección ± 1.[9] Este hecho está relacionado con las dos polarizaciones transversales independientes de una onda plana. Por estas consideraciones obtenemos:

$$g\left(\varepsilon\right) d\varepsilon = V \frac{\varepsilon^2 d\varepsilon}{\pi^2 \hbar^3 c^3}$$

Y así las ocupaciones serán

$$\begin{aligned} dn\left(\varepsilon\right) &= \frac{g\left(\varepsilon\right) d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} \\ &= \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \frac{\varepsilon^2 d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} \end{aligned}$$

[8] Por simplicidad suponemos una caja cúbica de lado L.

[9] El neutrino es una partícula de espín $s = \frac{1}{2}$ que solo aparece en la naturaleza con proyección $-\frac{1}{2}$. Y su antipartícula solo existe con proyección $\frac{1}{2}$.

Para relacionar esta expresión con la obtenida en FCI reescribimos todo en términos de la frecuencia. Como $\varepsilon = h\nu$ tenemos

$$dn(\nu) = \frac{8\pi V}{c^3}\frac{\nu^2 d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1},$$

resultado a partir del cual podemos obtener la densidad espectral de la radiación en la cavidad

$$\begin{aligned}\rho(\nu, T) &= \frac{h\nu\, dn(\nu)}{V\, d\nu}, \\ &= \frac{8\pi h}{c^3}\frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1},\end{aligned}$$

expresión conocida como la ley de PLANCK para la radiación del cuerpo negro. La densidad de energía electromagnética se deduce de la fórmula anterior como

$$\begin{aligned}\rho(T) &= \int_0^\infty \rho(\nu, T)\, d\nu \\ &= \frac{\pi^2}{15}\frac{(kT)^4}{(\hbar c)^3} \\ &= aT^4\end{aligned}$$

En cuanto al número de partículas por unidad de volumen

$$\begin{aligned}n &= \frac{N}{V} \\ &= \frac{1}{V}\int_0^\infty dn(\nu) \\ &= \frac{8\pi}{c^3}\int_0^\infty \frac{\nu^2 d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \\ &= \frac{1}{3}\frac{(kT)^3}{(\hbar c)^3} \\ &= bT^3\end{aligned}$$

Dado que no hemos impuesto la conservación del número de partículas en la cavidad tenemos que interpretar este resultado como el número promedio de fotones que el sistema posee en equilibrio a la temperatura T. Además podemos calcular la energía media que porta cada fotón

$$\begin{aligned}\bar{\varepsilon} &= \frac{\rho(T)}{n} \\ &= \frac{\pi^2}{5}kT \\ &\simeq 2kT\end{aligned}$$

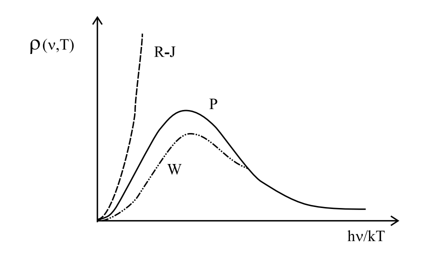


Figura 6.11.: Ley de Planck y las aproximaciones de Rayleigh y de Wien.

El principio de equipartición de la energía establece que la energía media por grado de libertad del sistema es $\frac{1}{2}kT$, menos los osciladores unidimensionales que llevan una energía kT. Los dos grados de libertad que posee cada fotón son las dos proyecciones del espín o las dos polarizaciones independientes de una onda plana. Cada fotón no lleva en media una energía $\frac{3}{2}kT$ como las partículas puntuales no relativistas, sino una cantidad próxima a $2kT$.

Límite de frecuencia baja $\frac{h\nu}{kT} \rightarrow 0$

En este caso, desarrollando en serie la exponencial tenemos la siguiente fórmula

$$\rho\left(\nu,T\right) \simeq \frac{8\pi}{c^3}kT\nu^2$$

a la que también se llega en la teoría clásica suponiendo que cada modo de oscilación a cada frecuencia ν lleva una energía de kT. Es así como Rayleigh y Jeans obtuvieron una solución errónea para el conjunto del problema.

Límite de frecuencias alta $\frac{h\nu}{kT} \rightarrow \infty$

En este caso

$$\rho\left(\nu,T\right) \simeq= \frac{8\pi h}{c^3}\nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

expresión que se denomina ley de Wien y que fue obtenida admitiendo que las ocupaciones de los modos de oscilación del campo electromagnético en la cavidad seguían la esMB.

6.6. El límite clásico de las estadísticas cuánticas

Aquí haremos una comparación de las tres estadísticas. En orden de aparición:

$$\begin{aligned} n_a^{eq} &= g_a e^{-\alpha-\beta\varepsilon_b} \\ n_a^{eq} &= \frac{g_a}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_a}+1} \\ n_a^{eq} &= \frac{g_a-1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_a}-1} \end{aligned}$$

y de forma unificada podemos escribirlas así

$$\frac{g_a}{n_a} + \delta = e^{\alpha + \frac{\varepsilon_b}{kT}}$$

con δ valiendo 0 para MB, -1 para FD y 1 para BE. Si se cumple que $\forall \varepsilon_a \; \frac{g_a}{n_a} \gg 1$, es decir, las ocupaciones de los diferentes niveles son muy bajas, entonces

$$\frac{g_a}{n_a} + \delta \simeq \frac{g_a}{n_a} = e^{\alpha + \beta \varepsilon_a},$$

de manera que las dos estadísticas cuánticas se confunden con la esMB. Que las ocupaciones sean pequeñas cualquiera que sea el nivel sólo se puede conseguir si el número total de partículas es muy pequeño, o si la temperatura es muy elevada de manera que las partículas se distribuyen en un número enorme de niveles.

Desde un punto de vista formal la única posibilidad de que se de la condición expuesta $\forall \varepsilon_a$ es que e^α sea un número muy grande.

$$e^\alpha \gg 1$$

Se trata de un resultado muy interesante ya que nos permite predecir, por ejemplo, que las propiedades del gas de fotones no tienden bajo ninguna circunstancia a las de un gas clásico. Para un gas de partículas no relativistas con masa m a utilizamos la expresión hallada en MB (puesto que es el único caso en que hemos deducido α).

$$e^\alpha = \frac{Z}{N} = \frac{V}{N} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} = \frac{1}{n} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Reuslta obvio que la condición $e^\alpha \gg 1$ sólo se alcanza cuando la densidad de partículas es muy pequeña o la temperatura es muy elevada.

$$n \ll 1 \; o \; T \gg 1,$$

con lo cual hemos deducido las condiciones en que se alcanza el límite clásico de las dos estadísticas cuánticas.

Ahora bien, podemos preguntarnos por qué son precisamente esas. Debemos recordar que la diferencia primordial entre la esMB y las esCU radica en la distinguibilidad de las partículas idénticas. En la primera hemos tratado éstas como distinguibles, lo que es falso en general. Existen, sin embargo, unos pocos casos en los que este principio no se aplica y, el más importante, es cuando las partícuals se encuentran, en media, suficientemente alejadas de manera que sus fdo no solapan (apreciablemente).

Si llamamos λ a la longitud de onda del paquete de ondas asociado a una partícula, dos partículas estarán suficientemente alejadas si la razón del volumen del paquete de ondas y el volumen medio atribuído a cada partícula es muy pequeña.

$$\frac{\lambda^3}{(V/N)} = \lambda^3 n \ll 1$$

Utilizando la fórmula de De Broglie:

$$\begin{aligned} \lambda &\sim \frac{2\pi\hbar}{|\mathbf{p}|} \\ &= \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2mE}} \\ &= \sqrt{\frac{2\pi^2\hbar^2}{m\varepsilon}} \end{aligned}$$

y substituyendo en la ecuación ε por $\overline{\varepsilon} \sim kT$ llegamos a la condición

$$n\left(\frac{2\pi^2\hbar^2}{mkT}\right) \ll 1$$

es decir

$$n \ll 1 \; o \; T \gg 1$$

Cuando se da alguna de estas condiciones el solapamiento de las fdo es muy pequeño y en consecuencia podemos tratar las partículas como distinguibles. En efecto, cuando crece la temperatura, el tamaño del paquete de ondas asociado a cada partícula se reduce y finalmente se hace muy pequeño comparado con el volumen medio por partícula. Si la densidad es muy baja, éste es tan grande, que las fdo tampoco solapan.

6.7. Problemas

6.7.1. Enunciados

1.

   a) Deduzca la distribución de velocidades para un sistema de fermiones a temperatura T muy baja, de forma que podamos aproximar $\mu(T) \simeq \epsilon_f$.

   b) Calcule la velocidad media y la velocidad cuadrática media.

2. Obtenga la velocidad media de los electrones de un gas ideal cuya densidad es $n = \frac{N}{V} = 10^{22} cm^{-3}$.

3.

   a) Demuestre que la entropía de un sistema aislado, en equilibrio y, formado por un N fermiones que no interaccionan entre sí es

$$S = k\sum_a g_a ln\left[1 + e^{-\alpha-\beta\epsilon_a}\right] + \alpha kN + \beta kE$$

   Verifique que en un proceso reversible el cambio de entropía es

$$dS = k\beta\left(dE + dW\right)$$

b) Demuestre que $\beta = \frac{1}{kT}$.

4. Repita el problema anterior para un sistema de partículas que obedece la estadística de BE.

5.

   a) Utilice la relación termodinámica $P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S$ para demostrar que la presión que ejerce un gas ideal es
   $$P = \frac{2E}{3V}$$
   b) Deduzca nuevamente la ecuación de estado de un gas ideal clásico.
   c) Determine la presión que ejerce un gas ideal de FD a $T = 0$.

6. Obtenga de forma breve y razonada las expresiones de las dos estadísticas cuánticas para sistemas en los que el número de partículas no es constante (gas de fotones).

   Nota: En los problemas siguientes utilizaremos densidades de niveles, $g(\epsilon)$, por unidad de volumen.

   Datos: $\Gamma(n) = (n-1)$, $\zeta(3) = \frac{\pi^2}{6}$, $\zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}$

7. El neutrino ν y su antipartícula $\tilde{\nu}$ tienen masa nula (por tanto se mueven a la velocidad de la luz) y espín $s = 1/2$. En la explosión de una supernova se producen, en un corto periodo de tiempo, numerosas reacciones en las que se generan y destruyen este tipo de partículas. Podemos asimilar la población de neutrinos a la radiación del cuerpo negro con la salvedad de su espín.

   a) Obtenga la densidad de neutrinos en función de la temperatura.
   b) Encuentre la densidad de energía por unidad de volumen.
   c) Suponga que
      1) la supernova se encuentra a 10^{15} Km (1000 años luz)
      2) el radio y temperatura efectivos de la explosión son 1000 Km y 10^6K y que
      3) todos los neutrinos se dispersan de manera isótropa. ¿Cuántos de ellos llegarán a la Tierra?.

   Datos:
   $$g(\epsilon)d\epsilon = \frac{\epsilon^2 d\epsilon}{\pi^2(\hbar c)^3}, \quad \int_0^\infty \frac{x^{s-1}dx}{e^x+1} = \left[1 - \frac{1}{2^{s-1}}\right]\Gamma(s)\zeta(s)$$
   $$k = 8\,10^{-5} eVK, \; R_{Tierra} = 6\,10^3 Km$$

8. Deduzca la llamada *ley del desplazamiento de* WIEN.
   $$\lambda_m T = cte$$

9.

   a) Obtenga la densidad media de fotones por unidad de volumen que componen la radiación del cuerpo negro a una cierta temperatura.

   b) Determine la densidad media de energía por unidad de volumen a la misma temperatura.

   Utilice

$$\int_0^\infty \frac{x^{s-1}dx}{e^x - 1} = \Gamma(s)\zeta(s)$$

10. Determine la ley que obedece la potencia total radiada, por unidad de área, por un cuerpo negro.

6.7.2. Algunas soluciones

Ejercicio 8

$$\lambda_m T = 0.3cmK$$

Vamos a introducir una densidad espectral no en términos de ν sino de λ.

$$\rho(\lambda, T)\, d\lambda = -\rho(\nu, T)\, d\nu$$

el signo $-$ aparece porque $\nu = \frac{c}{\lambda}$ de manera que $\frac{\mathrm{d}\nu}{\mathrm{d}\lambda} = -\frac{c}{\lambda^2}$. Como las densidades se definen siempre sobre un intervalo positivo conviene hacer esto.

$$\begin{aligned}
\rho(\lambda, T) &= -\rho(\nu(\lambda), T)\frac{\mathrm{d}\nu}{\mathrm{d}\lambda} \\
&= \frac{8\pi h}{c^3}\frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \\
&= \frac{8\pi h}{c^3}\frac{\left(\frac{c}{\lambda}\right)^3}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1}\frac{c}{\lambda^2}
\end{aligned}$$

simplificando

$$\rho(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5}\frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}}}$$

definimos una nueva variable $x = \frac{hc}{\lambda kT}$ (como $\lambda \in \Re^*$ se tiene que $x \in \Re^*$)

$$\begin{aligned}
\rho(x, T) &= 8\pi\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right)^5\frac{(kT)^5}{(hc)^4}\frac{1}{e^x - 1} \\
&= 8\pi\frac{(kT)^5}{(hc)^4}\frac{x^5}{e^x - 1} \\
&= a(T)\frac{x^5}{e^x - 1}
\end{aligned}$$

(http://fig.alqua.org)

Figura 6.12.: Dentro de una caja, $\rho(T)$. La energía por unidad de tiempo y unidad de área emitida en cualquier dirección por un orificio es $R(T)$.

tenemos que derivar para encontrar el máximo

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(x^5\left(e^x-1\right)^{-1}\right) &= 5x^4\left(e^x-1\right)^{-1}-x^5\left(e^x-1\right)^{-2}e^x \\ &= 5x^4\left(e^x-1\right)^{-2}\left(e^x-1-\frac{xe^x}{5}\right) \\ &= 0\end{aligned}$$

para que esto se anule la única posibilidad razonable es que lo haga el último factor, lo que da pie a una ecuación trascendente que hay que resolver numéricamente

$$1-e^{-x}-\frac{x}{5}=0$$

de aquí obtenemos un $x_m \simeq 5$. Deshaciendo el cambio

$$\begin{aligned}\lambda_m T &= \frac{hc}{kx_m} \\ &\simeq 0.3\text{A}\times\text{K}\end{aligned}$$

Ejercicio 10

ε es la energía

$$dn(\varepsilon)=\int_\Omega dn(\varepsilon,\Omega)$$

Como no hay ninguna dirección privilegiada, debemos suponer que

$$dn(\varepsilon,\Omega)=a(\varepsilon)\,d\Omega$$

la integral es entonces

$$dn(\varepsilon)=a(\varepsilon)\int_\Omega d\Omega=4\pi a(\varepsilon)$$

de donde $a(\varepsilon)=\frac{dn(\varepsilon)}{4\pi}$ y

$$dn(\varepsilon,\Omega)=\frac{dn(\varepsilon)}{4\pi}d\Omega$$

(http://fig.alqua.org)

Figura 6.13.: Planteamiento geométrico.

vamos a introducir otra densidad de energía, ya que la total

$$\rho(T) = \frac{1}{V}\int_0^\infty \varepsilon dn(\varepsilon)$$

no nos sirve: necesitamos una nueva densidad: la de los que tienen por dirección Ω

$$\rho(\Omega, T) = \frac{1}{T}\int_0^\infty \varepsilon dn(\varepsilon, \Omega) = \frac{1}{4\pi V}\int_0^\infty \varepsilon dn(\varepsilon) = \frac{d\Omega}{4\pi}\rho(T)$$

Supongamos ahora un cilindro orientado según Ω, con normal $\mathbf{n}(\Omega)$, área transversal $A = 1$ y longitud $c \times 1s$.¿Cuántas partículas hay dentro?

$$\rho(\Omega, T) \times V_{cilindro} = c\rho(\Omega, T)$$

todas estas partículas en esta dirección transportan la misma energía. Definimos una densidad de flujo de energía

$$\mathbf{S}(\Omega) = c\rho(\Omega, T)\,\mathbf{n}(\Omega)$$

Ahora queremos ver cuántas partículas atraviesan un A, pero no con dirección estrictamente perpendicular, sino en cualquiera. La diferencia con antes es que tenemos un cilindro no recto, y su altura es ahora $c\cos\alpha = c\,\mathbf{n}\cdot\mathbf{A}$. Entonces la energía total por unidad de tiempo que atraviesa A es

$$\int_\Omega \mathbf{S}(\Omega)\cdot\mathbf{A}\,d\Omega$$

no me interesa esa superficie, sino el orificio de nuestra caja (ver sistema de referencia en la figura), donde $\mathbf{n}(\Omega)$ viene caracterizado por un par θ, ϕ. El orificio tiene por normal $\mathbf{j}$. Entonces

$$R(T) = \int_{\Omega^*} \mathbf{S}(\Omega)\cdot\mathbf{j}\,d\Omega = \int_{\Omega^*} c\rho(\Omega, T)\,\mathbf{n}(\Omega)\cdot\mathbf{j}\,d\Omega$$

(hemos puesto Ω^* porque los ángulos ahora, para que las partículas sean salientes, no son todos, sino $\theta \in (0, \pi)$ y $\phi \in (0, \pi)$) en esféricas,

$$\mathbf{n} = \frac{\mathbf{r}}{|\mathbf{r}|} = (\sin\theta\cos\phi, \sin\theta\sin\phi, \cos\theta)$$

de esto

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{j} = \sin\theta \sin\phi$$

con lo que

$$R(T) = \frac{c\rho(T)}{4\pi} \int_0^{\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta \, \sin\theta \, \sin\theta \sin\phi = \frac{c}{4}\rho(T)$$

como

$$\rho(T) = \frac{c}{4}\frac{\pi^2}{15}\left(\frac{kT}{\hbar c}\right)^3 kT = \frac{c}{4}aT^4 = \sigma T^4$$

Ejercicio 9

La energía total es la suma del número de partículas con una energía dada multiplicado por esa energía

$$\int_0^{\infty} \varepsilon dn(\varepsilon) = E_T$$

Como

$$\begin{aligned}
\frac{E}{V} = \rho(T) &= \frac{1}{V}\int_0^{\infty} \varepsilon dn(\varepsilon) \\
&= \frac{1}{\pi^2 (\hbar c)^3}\int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^3 d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} \\
&= \frac{1}{\pi^2}\frac{(kT)^4}{(\hbar c)^3}\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \\
&= \frac{1}{\pi^2}\frac{(kT)^4}{(\hbar c)^3}\Gamma(4)\,\xi(4) \\
&= \frac{\pi^2}{15}\left(\frac{kT}{\hbar c}\right)^3 kT \\
\frac{N}{V} = n &= \tfrac{1}{V}\textstyle\int_0^{\infty} dn(\varepsilon) = \frac{1}{3}\left(\frac{kT}{\hbar c}\right)^3
\end{aligned}$$

con el cambio $x = \frac{\varepsilon}{kT}$

7. Transiciones electromagnéticas

Lo que se pretende en este capítulo es obtener la expresión general para las probabilidades de transición y saber cuál es el origen de las reglas de selección.

El estudio riguroso de las transiciones, que se dividen en inducidas y espontáneas, no lo vamos a hacer. La utilidad de la teoría fenomenológica de EINSTEIN para las transiciones electromagnéticas deriva de que proporciona una expresión para la probabilidad de las transiciones espontáneas en función de la probabilidad de las transiciones inducidas. Como utilizando la mecánica cuántica no relativista no se puede determinar más que esta última, la teoría de EINSTEIN se erige en complemento imprescindible para una teoría completa de las transiciones electromagnéticas a un nivel elemental.

En cuanto a las reglas de selección, son un conjunto de condiciones que permiten asignar probabilidad cero a las transiciones entre estados que no las satisfacen, es decir, acotan los estados accesibles a partir de uno dado, identificando las transiciones imposibles.

7.1. Teoría fenomenológica de las transiciones de Einstein

7.1.1. Planteamiento

Para simplificar al máximo, vamos a considerar dos niveles de energía no degenerados, $E_1 < E_2$. Si entre estos dos niveles se produce una transición, escribiremos la energía intercambiada con el campo como

$$\hbar\omega = E_2 - E_1$$

Como hemos dicho, $g_1 = g_2$, de modo que a cada energía le asociamos un único estado y no una colección de ellos. Supondremos que tenemos un número enorme, $N \approx N_A$ por unidad de volumen de estos sistemas ficticios (átomos generalmente) con dos niveles. N_1 y N_2 son las poblaciones respectivas por unidad de volumen de los N sistemas con niveles de energía E_1 y E_2, de modo que $N = N_1 + N_2$.

7.1.2. Transiciones espontáneas e inducidas

Se postula la existencia de tres tipos de transiciones.

1. ***Emisión espontánea***. Experimentalmente se observa que siempre ocurre del estado de mayor energía al de menor energía. El sistema pasa del nivel 2 al nivel 1 sin que nosotros hayamos hecho nada para provocarlo. La velocidad con que ocurren

estas transiciones la vamos a escribir como

$$\left(\frac{\mathrm{d}N_2}{\mathrm{d}t}\right)_{e\rightarrow} = -A_{21}N_2 = -AN_2$$

Lo que EINSTEIN postula es que la velocidad de disminución de la población es proporcional a la población restante. Entonces el coeficiente A se puede interpretar como una probabilidad por unidad de tiempo de que *uno* en concreto sufra una transición de 2 a 1.

2. ***Emisión inducida***. Uno de los sistemas pasa de 2 a 1 en presencia de un campo de radiación externo, que será caracterizado por una densidad de energía por unidad de volumen e intervalo de frecuencia $\rho(\omega)$. EINSTEIN postula que la velocidad con la cual disminuye por este proceso particular la población del estado 2 es:

$$\left(\frac{\mathrm{d}N_2}{\mathrm{d}t}\right)_{i\rightarrow} = -B_{21}\rho(\omega)N_2$$

El producto $B_{21}\rho$ se interpreta análogamente a la cantidad A como la probabilidad de transición por unidad de tiempo de que un sistema concreto pase del estado 2 al estado 1.

3. ***Absorción inducida***. Se postula que

$$\left(\frac{\mathrm{d}N_2}{\mathrm{d}t}\right)_{i\leftarrow} = B_{12}\rho(\omega)N_1$$

de nuevo $B_{12}\rho$ tiene el significado probabilista, y por tanto dimensiones $[B_{21}\rho(\omega)] = t^{-1}$.

7.1.3. Transiciones en presencia de un campo de radiación

En presencia de radiación, se producen los tres tipos de transición simultáneamente. Tenemos que la población de sistemas en el estado 2 varía del siguiente modo:

$$\frac{dN_2}{dt} = -AN_2 - B_{21}\rho(\omega)N_2 + B_{12}\rho(\omega)N_1$$

además $N = N_1 + N_2$ permite obtener inmediatamente

$$\frac{\mathrm{d}N_1}{\mathrm{d}t} = -\frac{\mathrm{d}N_2}{\mathrm{d}t}$$

Reescribimos nuestro resultado

$$\frac{\mathrm{d}N_2}{\mathrm{d}t} = -P_{em}N_2 + P_{ab}N_1$$

utilizando las probabilidades por unidad de tiempo de emisión y de absorción, respectivamente P_{em} y P_{ab}

$$\begin{aligned} P_{em} &= A + B_{21}\rho(\omega) \\ P_{ab} &= B_{12}\rho(\omega) \end{aligned}$$

Vamos a intentar obtener relaciones entre los diversos coeficientes, A, B_{12}, B_{21}. Para ello vamos a utilizar argumentos de Física Estadística.

Dejamos que el sistema evolucione durante un tiempo suficientemente largo hasta que alcance el equilibrio caracterizado por

$$\frac{\mathrm{d}N_1}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}N_2}{\mathrm{d}t} = 0$$

Sobra decir que es un equilibrio dinámico (transiciones compensadas):

$$P_{em} N_2 = P_{ab} N_1$$

de donde

$$\frac{P_{ab}}{P_{em}} = \frac{N_2}{N_1} = \frac{B_{12}\rho(\omega)}{A + B_{21}\rho(\omega)}$$

La estadística de MAXWELL-BOLTZMANN (esMB) establece que en el equilibrio el número de partículas que ocupa un nivel de energía cualquiera del sistema es

$$N_i \propto g_i e^{\frac{E_i}{kT}}$$

donde g_i es la degeneración y $k = 1.3805 \times 10^{-16} erg \times K^{-1} = 8.6178 \times 10^{-5} eV \times K^{-1}$ es la constante de BOLTZMANN. Aplicando esto a nuestro caso, en el que las degeneraciones son 1

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{e^{-\frac{E_2}{kT}}}{e^{-\frac{E_1}{kT}}} = e^{-\frac{E_2 - E_1}{kT}} = e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}$$

hemos expresado el cociente entre las poblaciones en función de magnitudes que conocemos: frecuencia de la transición y temperatura a la que estamos trabajando. Vamos a introducir una hipótesis adicional, que es válida muchas veces: el campo de radiación es equivalente al producido por un cuerpo negro. Gracias a la hipótesis podemos precisar el valor de la densidad espectral de energía

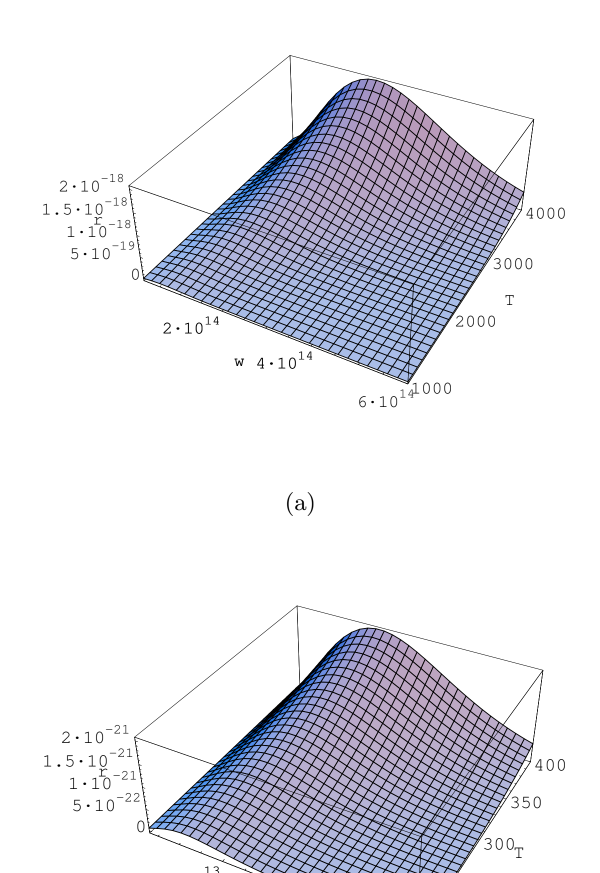
$$\rho(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \bar{n}(\omega)\hbar\omega$$

La densidad espectral de energía en función de la temperatura y la frecuencia se muestra en la figura 7.1. donde

$$\overline{n}(\omega) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$$

es el número medio de fotones por unidad de volumen, modo de vibración y unidad de frecuencia a la temperatura T.

$$\frac{P_{ab}}{P_{em}} = e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} = \frac{B_{12}\frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}\frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1}}{A + B_{21}\frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}\frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1}}$$



(a)

(b)

Figura 7.1.: $\rho(\omega, T)$. En a) se muestra la función para frecuencias en el visible ($\omega \simeq 3 \times 10^{14} Hz$). En b) se muestra para temperaturas del orden de $10^2 K$. El grueso de la emisión se produce en el infrarrojo. (Nótese la diferencia tres órdenes de magnitud para ρ entre una figura y otra).

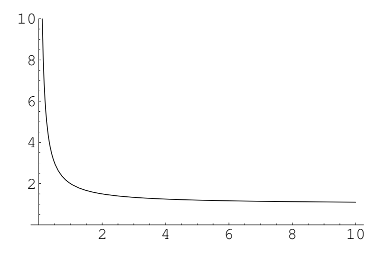


Figura 7.2.: $\frac{P_{em}}{P_{ab}}(\bar{n})$

para que esto sea cierto para toda frecuencia y toda temperatura se debe cumplir que

$$\begin{aligned} B_{12} &= B_{21} \\ A &= \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} B_{12} \end{aligned}$$

si los $g_i \geq 1$ la relación que se obtiene es

$$\begin{aligned} g_1 B_{12} &= g_2 B_{21} \\ A &= \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{g_1}{g_2} B_{12} \end{aligned}$$

Este resultado es interesante en la medida en que con la mecánica cuántica no relativista no podemos acceder a la determinación de A, pero sí a la de los coeficientes B_{12} y B_{21} de la absorción y emisión inducida. Veamos cuál es la relación entre la probabilidad de emisisón por unidad de tiempo y la probabilidad de absorción,

$$\begin{aligned} P_{em} &= A + B_{12}\rho = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3}(1+\bar{n}) B_{21} \\ P_{ab} &= \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \bar{n} B_{12} \\ \frac{P_{em}}{P_{ab}} &= \frac{1+\bar{n}}{\bar{n}} \end{aligned}$$

En la figura 7.2 se puede apreciar que la probabilidad de emisión es muy superior a la de absorción para intensidades del campo de radiación suficientemente bajas y que ambas tienden a igualarse según aumenta la intensidad del campo de radiación. La probabilidad de emisión es suma de las probabilidades correspondientes a las emisiones espotáneas e inducidas. Para que las emisiones espontáneas sean despreciables frente a las inducidas se debe verificar $\bar{n} \gg 1$. Esto implica que el denominador de

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \gg 1$$

sea muy pequeño, es decir, que la energía de los fotones en el campo de radiación sea

mucho menor que su *energía térmica*[1], kT

$$\frac{\hbar\omega}{kT} \ll 1$$

Las transiciones del óptico que nos interesan se producen entre los primeros niveles del átomo de H, con energías y frecuencias del orden de

$$\begin{aligned} \hbar\omega &\approx 1eV \\ \omega &\approx 10^{15}Hz \end{aligned}$$

Sabiendo el valor de k en eV y utilizando una temperatura del orden de la ambiente, $T = 10^2K$ se tiene

$$\left.\frac{\hbar\omega}{kT}\right|_{T\approx 10^2K} \approx 10^2$$

Para una temperatura mucho más grande $\left(10^4K\right)$ se tiene

$$\left.\frac{\hbar\omega}{kT}\right|_{T\approx 10^4K} \approx 1$$

Para un rango de temperaturas razonable y frecuencias en el óptico las transiciones espontáneas predominan sobre las inducidas. Dentro del marco de la Física Cuántica no relativista no podemos calcular emisiones espontáneas, pero sí las probabilidades de las inducidas, con lo cual la fórmula fenomenológica de EINSTEIN nos interesa mucho.

7.2. Análisis cuántico de los fenómenos de transición

7.2.1. Expresión de la probabilidad de transición

Veamos hasta dónde podemos llegar combinando la ecuación de SCHRÖDINGER, un método perturbativo y ciertas aproximaciones más o menos razonables.

Vamos a suponer que el átomo sólo tiene dos niveles, i, f con $E_f > E_i$. $\omega_{fi} = \frac{E_f - E_i}{\hbar}$. Los niveles son no degenerados, por lo que podemos hablar directamente de estados.

$$\begin{aligned} \mathcal{H}\left|i\right\rangle &= E_i\left|i\right\rangle \\ \mathcal{H}\left|f\right\rangle &= E_f\left|f\right\rangle \end{aligned}$$

escogemos $\left|i\right\rangle, \left|f\right\rangle$ de modo que formen base ortonormal:

$$\begin{aligned} \langle i|f\rangle &= 0 \\ \langle i|i\rangle &= 1 \\ \langle f|f\rangle &= 1 \end{aligned}$$

[1] Esta terminología encontrará una justificación cuando se cuente con las herramientas de la Física Estadística, más adelante en el curso.

Vamos a admitir que sabemos que en $t=0$ el estado del sistema es $|i\rangle$. La evolución en el tiempo es

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t}|i\rangle\,,\ \ \forall t\geq 0$$

La probabilidad de transición es

$$P_{i\to f} = |\langle f|\psi(t)\rangle|^2 = \left|e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t}\langle f|i\rangle\right|^2 = |\langle f|i\rangle|^2 = 0$$

No hay manera de que el sistema pase por sí solo de un autoestado a otro. Para que la probabilidad de transición sea distinta de cero nos vemos obligados a introducir una perturbación $W(t)$. Es decir, no habrá transición si no la *inducimos.* Cuando se introduce esta perturbación el hamiltoniano cambia:

$$H \;\to\; H' = H + W(t)$$

vamos a suponer que es a partir de $t=0$ cuando comienza a actuar la perturbación: $\forall t\leq 0,\ W(t)=0$. Para obtener $\psi(t)$ debemos resolver la ecS dependiente del tiempo (ya que en general la perturbación depende del tiempo):

$$i\hbar\frac{\partial|\psi(t)\rangle}{\partial t} = \mathcal{H}'|\psi(t)\rangle$$

y aunque desconocemos quién es ψ, podemos desarrollarlo en la base de autoestados[2] de $\mathcal{H}$:

$$|\psi(t)\rangle = c_i(t)\,e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t}|i\rangle + c_f(t)\,e^{-i\frac{E}{\hbar}t}|f\rangle$$

Para imponer la condición de que el sistema está en $|i\rangle$ para $t=0$ debe observarse que

$$\begin{aligned} c_i(0) &= 1 \\ c_f(0) &= 0 \end{aligned}$$

de donde

$$|\psi(0)\rangle = e^{-i\frac{E_i}{\hbar}0}|i\rangle = |i\rangle$$

los autoestados $|i\rangle$ y $|f\rangle$ no tienen dependencia temporal, de modo que al introducir ψ en la ecS se obtiene

$$i\hbar\frac{\partial|\psi(t)\rangle}{\partial t} = \left(i\hbar\dot{c}_i e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} + E_i c_i e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t}\right)|i\rangle + \left(i\hbar\dot{c}_f e^{-i\frac{E_f}{\hbar}t} + c_f E_f e^{-i\frac{E_f}{\hbar}t}\right)|f\rangle$$

El lado derecho de la ecS vale

$$\begin{aligned} \mathcal{H}'|\psi(t)\rangle &= \mathcal{H}|\psi(t)\rangle + \mathcal{W}(t)|\psi(t)\rangle \\ &= c_i e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t}(E_i+\mathcal{W})|i\rangle + c_f e^{-i\frac{E_f}{\hbar}t}(E_f+\mathcal{W})|f\rangle \end{aligned}$$

[2] En este caso los estados $|i\rangle$ y $|f\rangle$ no son autoestados del operador hamiltoniano ($\mathcal{H}'$), pero forman una base del espacio (obtenida como autoestados del operador sin perturbar, $\mathcal{H}$).

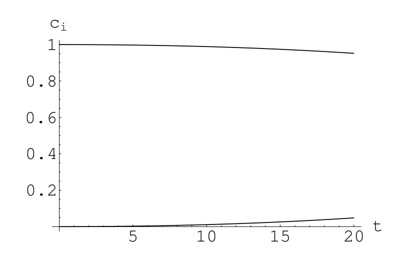


Figura 7.3.: Valores de $c_i(t) \simeq 1$ y $c_f(t) \simeq 0$.

Utilizando los dos últimos resultados en la ecS (igualándolos) se tiene

$$i\hbar\left(\dot{c}_i e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t}|i\rangle + \dot{c}_f e^{-i\frac{E_f}{\hbar}t}|f\rangle\right) = c_i e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t}\mathcal{W}|i\rangle + c_f e^{-i\frac{E_f}{\hbar}t}\mathcal{W}|f\rangle$$

Esto se resuelve proyectando sobre $\langle i|$ y sobre $\langle f|$. Las dos ecuaciones que se obtienen gracias a las relaciones de ortonormalización son:

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{c}_i e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} &= c_i e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t}\langle i|\mathcal{W}|i\rangle + c_f e^{-i\frac{E_f}{\hbar}t}\langle i|\mathcal{W}|f\rangle \\ i\hbar\dot{c}_f e^{-i\frac{E_f}{\hbar}t} &= c_i e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t}\langle f|\mathcal{W}|i\rangle + c_f e^{-i\frac{E_f}{\hbar}t}\langle f|\mathcal{W}|f\rangle \end{aligned}$$

sistema de edos de orden 1 en el tiempo. Buscamos los coeficientes $c_i(t), c_f(t)$. Al elemento de matriz $\langle a|\mathcal{W}|b\rangle$ lo llamaremos W_{ab}. Aunque es posible resolver de forma exacta este tipo de sistemas si la dimensión es finita y relativamente pequeña, vamos a introducir un método de aproximación que se utiliza habitualmente cuando tenemos un sistema infinito-dimensional[3]: si suponemos que la perturbación que actúa sobre el sistema es muy débil, durante un tiempo razonable se cumplirá que $c_i(t) \simeq 1$ y $c_f(t) \simeq 0$ (ver figura 7.3).

Cuando tenemos un sistema de edos o de ecuaciones integrales podemos sustituir en la derecha la primera aproximación con lo que obtenemos una nueva aproximación, mejor. Al proceder así, por iteración de aproximaciones sucesivas, las ecuaciones quedan

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{c}_i e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} &= e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t}W_{ii} \\ i\hbar\dot{c}_f e^{-i\frac{E_f}{\hbar}t} &= e^{-i\frac{E_f}{\hbar}t}W_{fi} \end{aligned}$$

En realidad sólo nos interesa conocer c_f. Despejamos $\dot{c}_f$ e integramos para obtener

$$c_f(t) = \frac{1}{i\hbar}\int_0^t e^{i\omega_{fi}t'}W_{fi}(t')\,dt' + cte$$

[3] Este método aproximado resultará también apropiado para tratar casos de dimensión finita, aunque estos puedan resolverse exactamente. Veremos más adelante que es una aproximación razonable.

pero como $c_f(0) = 0$, $cte = 0$. Esta primera aproximación[4] (válida en muchos casos) me da la probabilidad de transición como:

$$P_{if} = |c_f(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} W_{fi}(t')\, dt' \right|^2$$

Las aproximaciones utilizadas anteriormente para resolver la ecS dependiente del tiempo reciben el nombre de *teoría de perturbaciones dependiente del tiempo a primer orden.* Así, hemos obtenido en teoría de perturbaciones a primer orden la expresión de la probabilidad de transición P_{if} inducida por cualquier perturbación $W(t)$ que nos den. Pero la que nos interesa es la causada por un campo electromagnético incidente sobre el sistema.

7.2.2. Llega la perturbación: radiación electromagnética

Vamos a ver qué sucede cuando hacemos interaccionar al átomo con un campo electromagnético. El hamiltoniano es[5]

$$H' = \frac{1}{2m}\left(\mathbf{P} + \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 - e\phi + V^c$$

(el superíndice c identifica el potencial de COULOMB). Este hamiltoniano ha sido obtenido por el *principio de sustitución mínima*

$$\begin{aligned} H &\to H' = H - e\phi \\ \mathbf{p} = m\mathbf{v} &\to \mathbf{P} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{r}}} = m\mathbf{v} - \frac{e}{c}\mathbf{A} = \mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \end{aligned}$$

H' es el hamiltoniano más sencillo cuya extensión relativista es invariante frente a transformaciones de LORENTZ (es un postulado sólo justificado por la concordancia con el experimento). $\mathbf{p}$ es la cantidad de movimiento $m\mathbf{v}$, la cual coincide con el momento lineal antes de introducir el campo electromagnético externo. Pero en presencia de éste, el momento lineal[6] es $\mathbf{P} = m\mathbf{v} - \frac{e}{c}\mathbf{A}$ y no $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$. La magnitud a la que asociamos un

[4] para convencernos de la bondad de la aproximación realizada sobre los coeficientes verdaderos, examinemos una ecuación del tipo $\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t} = kf$, $f(0) = 1$. Resolvámosla utilizando aproximaciones sucesivas. Como aproximación de orden cero tomamos $f^{(0)}(t) = 1$ y hacemos

$$\frac{\mathrm{d}f^{(1)}}{\mathrm{d}t} = kf^{(0)} = k$$

para llegar a la siguiente aproximación de orden 1, $f^{(1)}(t) = kt + cte = 1 + kt$. En la aproximación de orden 2 tomamos

$$\frac{df^{(2)}(t)}{dt} = kf^{(1)}$$

y obtenemos $f^{(2)} = 1 + kt + \frac{1}{2}kt^2$. Procediendo de esta forma mediante aproximaciones sucesivas se va llegando al desarrollo de la exponencial. Lo que hemos hecho nosotros antes es quedarnos en primera aproximación.

[5] El signo + se debe a que la carga del electrón es $-e$.

[6] La cantidad de movimiento ($\mathbf{p} = m\mathbf{v}$) coincide con el momento lineal $\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{r}}}\right)$ siempre que no existan fuerzas dependientes de la velocidad (como la fuerza magnética...). El momento lineal es el momento conjugado de $\mathbf{r}$.

operador (en concreto $-i\hbar\nabla$) es el momento lineal, $\mathbf{P} = m\mathbf{v} - \frac{e}{c}\mathbf{A}$ y no la cantidad de movimiento $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$.

$$H' = \frac{1}{2m}\left(\mathbf{P} + \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 - e\phi + V^c$$

ϕ, $\mathbf{A}$ son los potenciales del campo externo, V^c es el del campo *interno* en el sistema (Coulomb, por ejemplo) y m puede ser la masa del electrón o la masa reducida en el problema de dos cuerpos. En el sistema *cgs*, que es el que estamos usando

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= -\nabla\phi - \frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \\ \mathbf{B} &= \nabla \wedge \mathbf{A} \end{aligned}$$

Podemos romper el hamiltoniano en suma de dos términos: normal y perturbativo

$$\begin{aligned} H' &= \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V^c + \frac{e}{2mc}\left(\mathbf{P}\cdot\mathbf{A} + \mathbf{A}\cdot\mathbf{P}\right) + \frac{e^2}{2mc^2}\left|\mathbf{A}\right|^2 - e\phi \\ H' &= T + V^c + \left(\frac{e}{2mc}\left(\mathbf{P}\cdot\mathbf{A} + \mathbf{A}\cdot\mathbf{P}\right) + \frac{e^2}{2mc^2}\left|\mathbf{A}\right|^2 - e\phi\right) \\ H' &= H + W \end{aligned}$$

donde vemos que la perturbación tiene la forma (inmanejable):

$$W = \frac{e}{2m_e}\left(\mathbf{P}\cdot\mathbf{A} + \mathbf{A}\cdot\mathbf{P}\right) + \frac{e^2}{2mc^2}\left|\mathbf{A}\right|^2 - e\phi$$

El campo que vamos a aplicar sobre la partícula no es uno cualquiera, sino el representado por una superposición de ondas planas, por lo que

$$\begin{aligned} \phi &= 0 \\ \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) &= \int_{\omega_1}^{\omega_2} d\omega \mathbf{A}_0(\omega)\left(e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} + e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)}\right) \end{aligned}$$

Vamos a seguir trabajando utilizando el $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ de una onda monocromática: prescindimos de la suma en frecuencias y nos quedamos, de momento, con la función subintegral. Luego sumaremos sobre todas las frecuencias del campo incidente.

Aun así, el asunto es complicado y necesitamos hacer aproximaciones que nos permitan tener una fórmula final para W que sea manejable

1. Vamos a trabajar en el *gauge de* Coulomb[7]

$$\nabla\cdot\mathbf{A} = 0$$

[7]En español *gauge* a veces recibe el nombre de "invariancia de contraste".

$$\begin{aligned} \mathbf{B} &= \nabla \wedge \mathbf{A} \\ \mathbf{E} &= -\nabla\phi - \frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \end{aligned}$$

Los potenciales ϕ, $\mathbf{A}$ no quedan unívocamente determinados por estas relaciones. Se puede hacer el

lo que implica

$$\begin{aligned}\mathbf{k}\cdot\mathbf{A} &= 0,\, \mathbf{k}\perp\mathbf{A}\\ \mathbf{P}\cdot\mathbf{A} &= \mathbf{A}\cdot\mathbf{P}\end{aligned}$$

La utilización de este gauge no implica que los campos sean estacionarios; de hecho, no lo serán.

2. La energía que transporta una onda es proporcional a $|\mathbf{A}|^2$. Vamos a admitir que *la perturbación es pequeña*, con lo que $|\mathbf{A}_0| \ll 1$ lo que nos permite desechar el término cuadrático en $\mathbf{A}$. Con lo que llevamos dicho el hamiltoniano perturbativo vale

$$W = \frac{e}{mc}\mathbf{A}\cdot\mathbf{P}$$

Lo que queremos calcular es la probabilidad de transición de i a f,

$$P_{if} = |c_f(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2}\left|\int_0^t e^{i\omega_{fi}t'}W_{fi}(t')\,dt'\right|^2$$

para lo que necesitamos W_{fi}. Como tenemos ya el hamiltoniano de la perturbación, podemos empezar a calcular

$$\begin{aligned}e^{i\omega_{fi}t}W_{fi}(t) &= e^{i\omega_{fi}t}\langle f|\frac{e}{mc}\mathbf{A}_0(\omega)\cdot\mathsf{P}\left(e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathsf{R}-\omega t)}+e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathsf{R}-\omega t)}\right)|i\rangle\\ &= \langle f|\frac{e}{mc}\mathbf{A}_0\cdot\mathsf{P}e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathsf{R}}|i\rangle e^{i(\omega+\omega_{fi})t}+\langle f|\frac{e}{mc}\mathbf{A}_0\cdot\mathsf{P}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathsf{R}}|i\rangle e^{i(\omega_{fi}-\omega)t}\end{aligned}$$

acabamos de separar la dependencia temporal de la espacial (una dentro del sandwich y la otra fuera). Ahora tenemos que hacer la integral en t

$$\begin{aligned}\int_0^t e^{i\omega_{fi}t'}W_{fi}(t')\,dt' &= \langle f|\frac{e}{mc}\mathbf{A}_0\cdot\mathsf{P}e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathsf{R}}|i\rangle\frac{1-e^{i(\omega_{fi}+\omega)t}}{\omega+\omega_{fi}}\\ &\quad+\langle f|\frac{e}{mc}\mathbf{A}_0\cdot\mathsf{P}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathsf{R}}|i\rangle\frac{1-e^{i(\omega_{fi}-\omega)t}}{\omega_{fi}-\omega}\end{aligned}$$

3. Simplificación (que no tendrá validez universal): estamos interesados en las transiciones entre aquellos niveles del átomo de H, donde se verifica

$$\begin{aligned}\hbar\omega_{fi} &\approx 1eV\\ \omega_{fi} &\approx 10^{15}Hz\end{aligned}$$

cambio

$$\begin{aligned}\mathbf{A} &\to \mathbf{A}+\nabla f\\ \phi &\to \phi-\frac{1}{c}\frac{\partial f}{\partial t}\end{aligned}$$

se pueden hacer elecciones astutas de f para que $\nabla\cdot\mathbf{A}=0$. A una elección de una pareja de potenciales se le llama *gauge* o *invariancia de contraste*.

y dado que para provocar una transición entre dos estados o niveles cuya diferencia de energía es $\hbar\omega_{fi}$, parece razonable[8] utilizar frecuencias ω del campo similares a ω_{fi}, resulta

$$\begin{aligned} \omega &\simeq \omega_{fi} \\ \left|\frac{1}{\omega_{fi}-\omega}\right| &\gg \left|\frac{1}{\omega+\omega_{fi}}\right| \end{aligned}$$

con lo cual podemos *despreciar el término que va en la suma de frecuencias,* y así

$$\begin{aligned} \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} W_{fi}\left(t'\right) dt' &= i \langle f| \frac{e}{mc}\mathbf{A}_0 \cdot \mathsf{P}\mathbf{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathsf{R}} |i\rangle \frac{1-e^{i\left(\omega_{fi}-\omega\right)t}}{\omega_{fi}-\omega} \\ P_{if} &= \frac{1}{\hbar^2}\left|\langle f| \frac{e}{mc}\mathbf{A}_0 \cdot \mathsf{P}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathsf{R}} |i\rangle\right|^2 \left|\frac{1-e^{i\left(\omega_{fi}-\omega\right)t}}{\omega_{fi}-\omega}\right|^2 \\ &= \frac{1}{\hbar^2}\left|\langle f| \frac{e}{mc}\mathbf{A}_0 \cdot \mathsf{P}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathsf{R}} |i\rangle\right|^2 \frac{\sin^2\left[\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}t\right]}{\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}} \end{aligned} \tag{7.1}$$

4. Hasta ahora se trataba de una onda monocromática. En general, cuando tengamos una superposición de ondas planas

$$P_{if} = \frac{1}{\hbar^2}\left|\langle f| \frac{e}{mc}\mathsf{P}\cdot\mathbf{u}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathsf{R}} |i\rangle\right|^2 \int_{\omega_1}^{\omega_2} \left|\mathbf{A}_0\left(\omega\right)\right|^2 \frac{\sin^2\left[\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}t\right]}{\frac{\omega_{fi}-\omega}{2}} d\omega$$

donde $\mathbf{A}_0 = |\mathbf{A}_0|\,\mathbf{u}$. Vamos a buscar una muy buena aproximación para la integral (todavía es muy fea la expresión). El cambio de variable es

$$\begin{aligned} u &= \frac{\omega-\omega_{fi}}{2}t \\ du &= \frac{d\omega}{2}t \end{aligned}$$

con lo que tenemos

$$P_{i\to f} = \frac{2}{\hbar^2}\left|\langle f| \frac{e}{mc}\mathsf{P}\cdot\mathbf{u}e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathsf{R}} |i\rangle\right|^2 t \int_{u_1}^{u_2} \left|\mathbf{A}_0\left(u\right)\right|^2 \frac{\sin^2 u}{u^2} du$$

aceptaremos que

$$\int_{u_1}^{u_2} \frac{\sin^2 u}{u^2} du \simeq \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 u}{u^2} du = \pi$$

Algunos valores para convencerse de lo acertado de esta aproximación se dan en la tabla 7.1. Si u es suficientemente grande (frente a 1) la aproximación de la integral

[8] Por ejemplo, apoyándonos en el éxito experimental de la teoría clásica de la radiación (asignatura OII), que establece que la potencia emitida es máxima cuando la frecuencia natural de los osciladores atómicos y la frecuencia del campo son muy próximas (el fenómeno tiene carácter de resonancia).

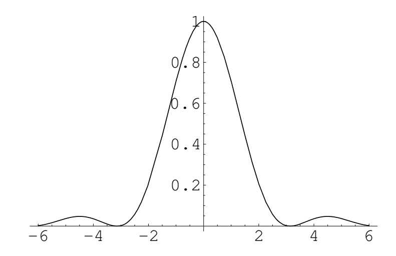


Figura 7.4.: La función $\frac{\sin^2 u}{u^2}(u)$

k	$I(k)$
1	2.84
2	2.98
3	3.04
∞	π

Cuadro 7.1.: Valores de $I(k) = \int_{-k\pi}^{k\pi} \frac{\sin^2 u}{u^2} du$

a toda la recta es buena.
Tomemos, por ejemplo

$$\begin{array}{rclcrcl} \omega_1 & = & 0.1\omega_{fi} & \longrightarrow & u_1 & = & -0.45\omega_{fi}t \\ \omega_2 & = & 10\omega_{fi} & \longrightarrow & u_2 & = & 4.5\omega_{fi}t \end{array}$$

para que u_1 y u_2 sean lo suficientemente grandes hace falta que

$$\omega_{fi}t \gg 1$$

5. Considerar (y es generalmente cierto) que en el rango en el que $\frac{\sin^2 u}{u^2}$ toma valores importantes $\mathbf{A}_0(u)$ toma valores constantes $\mathbf{A}_0(u) \simeq \mathbf{A}_0(0)$, o lo que es lo mismo $A_0(\omega) \approx A_0(\omega_{fi})$.

Después de esta colección de simplificaciones la probabilidad de transición es

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\mathbf{A}_0(0)|^2 \left| \langle f| \frac{e}{mc} \mathsf{P} \cdot \mathbf{u} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathsf{R}} |i\rangle \right|^2 t$$

Habitualmente, se trabaja con ρ y no con $\mathbf{A}$. Como para una onda plana monocromática $|\mathbf{E}_0(\omega)| = \frac{\omega}{c} |\mathbf{A}_0(\omega)|$,

$$\begin{array}{rcl} \rho(\omega) & = & \dfrac{|\mathbf{E}_0(\omega)|^2}{4\pi} \\ & = & \dfrac{\omega^2 |\mathbf{A}_0(\omega)|^2}{4\pi c^2} \end{array}$$

así

$$|\mathbf{A}_0(\omega)|^2 = \frac{4\pi c^2}{\omega^2} \rho(\omega)$$

y dado que $\mathbf{A}_0\,(u)|_{u=0} = \mathbf{A}_0\,(\omega_{fi})$ se llega a la siguiente expresión

$$P_{if} = \frac{8\pi^2}{m^2\hbar^2}\frac{\rho(\omega_{if})}{\omega_{if}^2}\left|\langle f|\, e\mathsf{P}\cdot\mathbf{u}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathsf{R}}\,|i\rangle\right|^2 t$$

Finalmente la probabilidad por unidad de tiempo de que el sistema haya transitado es

$$\frac{dP_{if}}{dt} = \frac{8\pi^2}{\hbar^2 m^2}\frac{\rho\,(\omega_{fi})}{\omega_{fi}^2}\left|\langle f|\, e\mathsf{P}\cdot\mathbf{u}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathsf{R}}\,|i\rangle\right|^2$$

Revisión de las aproximaciones tomadas

1. (teoría de perturbaciones a primer orden). Pasamos de $\dot{c}_f = F\,(c_i, c_f)$ a $\dot{c}_f = F\left(c_i^{(0)}, c_f^{(0)}\right)$, con $c_i^{(0)} = 1$ y $c_f^{(0)} = 0$.

2. (perturbación débil) $|\mathbf{A}|^2 \ll 1$

3. (dos)

   a) transiciones en el óptico: $\omega_{fi} \gg 1$.

   b) heurística de la teoría clásica de la radiación: $\omega \simeq \omega_{fi}$.

4. $\omega_{fi} t \gg 1$

5. $|A_0\,(\omega)|$ varía lentamente y vale en nuestro área de interés $A\,(\omega_{fi})$

Dado que la probabilidad P_{if} crece linealmente con t, $\frac{\mathrm{d}P_{if}}{\mathrm{d}t}$ es una constante tal como se postula en la teoría de Einstein. Por ello podemos escribir que

$$\begin{aligned} B_{if} &= \frac{1}{\rho(\omega_{if})}\frac{dP_{if}}{dt} \\ &= \frac{8\pi^2}{\hbar^2 m^2}\frac{\rho\,(\omega_{fi})}{\omega_{fi}^2}\left|\langle f|\, e\mathsf{P}\cdot\mathbf{u}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathsf{R}}\,|i\rangle\right|^2 \end{aligned}$$

La variación de las probabilidades de transición tiene siempre la forma

$$\frac{\mathrm{d}P_{if}}{\mathrm{d}t} = |\langle f\,|\mathcal{O}|\,i\rangle|^2$$

donde $\mathcal{O}$ es un operador de transición que varía según la transición sea electromagnética, débil…

Figura 7.5.: Figura comparativa entre niveles de energía bien definida, que emiten un fotón de frecuencia definida y niveles que forman una banda borrosa, que dan lugar a una indeterminación en la frecuencia del fotón emitido.

¿Hay conservación de la energía?

Hasta ahora hemos supuesto que en una transición electromagnética la energía del fotón es

$$\hbar\omega_{fi} = E_f - E_i$$

Sin embargo de la ecuación 7.1 se deduce que la frecuencia del fotón puede ser distinta de ω_{fi}, lo cual parece estar en contra del principio de conservación de la energía, puesto que en ese caso la energía que aporta el campo y la que se absorbe son diferentes

$$\hbar\omega \neq \hbar\omega_{fi} = E_f - E_i$$

Puesto que no se puede medir la energía de un estado con precisión arbitraria (en un tiempo finito de medida), sino que la precisión depende de la relación de incertidumbre

$$\Delta E t \approx \hbar$$

la diferencia entre niveles de energía es un tanto borrosa. Se puede ver en la figura 7.4 que la probabilidad de transición es razonable para frecuencias del campo (o de los fotones que lo componen) tales que su diferencia $\Delta\omega$ con ω_{if} verifica

$$\Delta\omega t \leq \pi$$

Si multiplicamos esta expresión por $\hbar$,

$$\hbar\Delta\omega t \leq \hbar\pi$$

y tenemos en cuenta que a $\Delta\omega$ le corresponde una diferencia de energía (entre $E_f - E_i$ y la energía de los fotones que componen el campo) $\Delta E = \hbar\Delta\omega$, se obtiene que

$$\Delta E t < \hbar\pi \approx \hbar$$

La relación es compatible con la obtenida anteriormente, por lo que no se viola el principio de conservación de la energía. La vida media típica de un nivel atómico puede ser del orden del nanosegundo, o sea, $t \approx 10^{-9}s$, con lo cual la incertidumbre en la caracterización de los niveles atómicos es muy pequeña

$$\Delta E \approx \frac{\hbar}{t} \approx 10^{-7}eV$$

Después de haber hecho estos comentarios será más fácil comprender el carácter resonante que tienen los procesos de transición. El intervalo de frecuencias del campo alrededor del valor de $\omega_{if} \approx 10^{15}Hz$ para el cual la probabilidad toma valores apreciables es $\Delta\omega \approx \pi/t \approx 10^9$. Aparentemente es un valor enorme pero, en realidad, se trata de una cantidad ridícula comparada con el valor de ω_{if}, típicamente una millonésima de su valor. Dicho con otras palabras, a la escala natural de frecuencias asociadas a las transiciones en el óptico, la probabilidad de transición se comporta casi como la distribución $\delta(\omega - \omega_{if})$.

7.2.3. La aproximación dipolar eléctrica

Empezaremos con una aproximación grosera que justificará el cálculo posterior.

$$\begin{aligned}\left\langle e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\right\rangle &= \langle 1 + i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} + \ldots\rangle \\ &\approx 1 + \frac{2\pi}{\lambda}a_0 + \ldots \\ &= 1 + \mathrm{o}\left(10^{-3} - 10^{-4}\right)\end{aligned}$$

como $a_0 \approx 0.5$A y λ es una longitud de onda del espectro visible (del orden de $10^3 - 10^4$A), se puede despreciar el término $\frac{a_0}{\lambda}$.

Supondremos además que la luz incidente está polarizada en la dirección del eje z, con lo que $\mathbf{u} = (0, 0, 1)$. Se puede obtener el coeficiente de Einstein

$$B_{if} = \frac{8\pi^2}{\hbar^2 m^2 \omega_{fi}^2} \left|\langle f|\, e\mathcal{P}_z\, |i\rangle\right|^2$$

El operador $\mathcal{P}_z$ puede escribirse

$$\mathcal{P}_z = \frac{im}{\hbar}\left[\mathcal{H}, \mathcal{Z}\right]$$

con lo que

$$\begin{aligned}\langle f\,|\mathcal{P}_z|\, i\rangle &= \frac{im}{\hbar}\langle f\,|[\mathcal{H}, \mathcal{Z}]|\, i\rangle \\ &= \frac{im}{\hbar}\langle f\,|\mathcal{H}\mathcal{Z} - \mathcal{Z}\mathcal{H}|\, i\rangle \\ &= \frac{im}{\hbar}(E_f - E_i)\langle f\,|\mathcal{Z}|\, i\rangle \\ &= im\omega_{fi}\langle f\,|\mathcal{Z}|\, i\rangle\end{aligned}$$

de lo que se obtiene

$$B_{if} = \frac{8\pi^2}{\hbar^2}\left|\langle f\,|e\mathcal{Z}|\, i\rangle\right|^2$$

Gracias a la teoría fenomenológica de Einstein se puede dar la siguiente expresión para el coeficiente de la emisión espontánea:

$$A = A_{fi} = \frac{\hbar\omega_{fi}^3}{\pi^2 c^3}B_{fi} = \frac{8\omega_{fi}^3}{\hbar c^3}\left|\langle f\,|e\mathcal{Z}|\, i\rangle\right|^2$$

Ahora podemos apreciar lo apropiado del calificativo "aproximación dipolar eléctrica", puesto que el operador que gobierna la probabilidad de transición es $e\mathcal{Z}$, el dipolo eléctrico. Vamos a estimar el valor de los coeficientes para energías del orden de $(1 \leftrightarrow 10)\, eV$

(el espectro óptico o regiones próximas a él)

$$\begin{aligned} A &\approx \frac{8\omega^3}{\hbar c^3}e^2 a_0^2 \\ &= \frac{8\omega^3}{\hbar c^3}e^2\frac{\hbar^4}{m^2e^4} \\ &= \frac{8\left(\hbar\omega\right)^3}{m^2c^3}\frac{1}{e^2} \\ &= \frac{8\left(\hbar\omega\right)^3}{\left(mc^2\right)^2}\frac{\hbar c}{e^2}\frac{1}{\hbar} \\ &= \frac{8\left(\hbar\omega\right)^3}{\alpha\left(mc^2\right)^2}\frac{1}{\hbar} \\ &\approx \left(10^7 \leftrightarrow 10^9\right) s^{-1} \end{aligned}$$

Donde se ha preferido transformar las expresiones a evaluarlas directamente, utilizando, entre otros datos, el valor de la constante de estructura fina $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137}$(ver problemas), la energía en reposo del electrón $mc^2 = 0.5 \times 10^6 eV$ y $\hbar = 6 \times 10^{-16} eV \times erg^{-1}$. Como se puede demostrar fácilmente, si la probabilidad de transición por unidad de tiempo es A, la vida media es del orden de $\frac{1}{A}$(ver problemas). Por lo tanto estas transiciones espontáneas se producen en tiempos de entre 10^{-7} y 10^{-9} segundos.

7.2.4. Relación entre las prediciones cuánticas y las clásicas

Consideremos un conjunto muy grande de sistemas aislados que experimentan transiciones espontáneas. En la unidad de tiempo el número total de sistemas que sufre transición de f a i (espontánea) es $N_f A$. y como la energía que pierde cada uno es $\hbar\omega_{fi}$, resulta que la potencia emitida por el conjunto es

$$-\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}t} = N_f A \hbar\omega_{fi}$$

y rescatando la expresión del coeficiente A

$$-\frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}t} = \frac{8\omega_{fi}^4}{c^5}\left|\langle f\left|e\mathcal{Z}\right| i\rangle\right|^2$$

Por otra parte, la radiación que emite un oscilador clásico de frecuencia ω_0 y amplitud x_0 es porporcional a

$$\omega_0^4\left(ex_0\right)^2$$

con lo que hay una coincidencia en la dependencia funcional de la potencia emitida en la frecuencia de radiación (en el modelo clásico la radiación emitida tiene la frecuencia de oscilación del oscilador ω_0).

7.3. Reglas de selección

Son conjuntos de relaciones que deben satisfacer los números cuánticos de los estados involucrados en una transición para que ésta tenga una probabilidad no nula de suceder. Dicho de otro modo, cuando los números cuánticos asociados a los estados i, f no satisfacen estas relaciones, P_{if} es cero.

Recordemos que $P_{if} \propto |\langle f|e\mathcal{Z}|i\rangle|^2$ en la aproximación en la que hemos trabajado. Por lo tanto, para que P_{if} sea cero,

$$\begin{aligned} |\langle f|e\mathcal{Z}|i\rangle|^2 &= 0 \\ e\int d\mathbf{r}\,\phi_f^* z\phi_i &= 0 \end{aligned}$$

La función de onda del estado a para el átomo de H se puede descomponer como ya sabemos:

$$\phi_a(\mathbf{r}) = R_{n_a l_a}(r)\, Y_{m_a}^{l_a}(\Omega)$$

Vamos a evaluar la integral para ver en qué condiciones la probabilidad es cero. Tenemos en cuenta que $z = r\cos\theta$ y

$$e\int dr\, r^3 R_{n_f l_f}(r)\, R_{n_i l_i}(r) \int d\Omega \left(Y_{m_f}^{l_f}\right)^* \cos\theta Y_{m_i}^{l_i} = eI_{rad} \times I_{ang}$$

De las dos integrales la única que se anula de forma sistemática, cuando se dan ciertas condiciones, es la angular por lo que vamos a centrar nuestra atención en ella. Como $\cos\theta$ no nos gusta, escribimos $\cos\theta \propto Y_0^1(\Omega)$ y entonces

$$I_{ang} \propto \int d\Omega \left(Y_{m_f}^{l_f}\right)^* Y_0^1 Y_{m_i}^{l_i}$$

Tenemos una integral que contiene el producto de tres armónicos esféricos (autofunciones del momento angular). Para evaluarla es inteligente valerse de los CG para poner el producto de dos de ellos como una combinación lineal de armónicos esféricos.

$$\begin{aligned} Y_0^1(\Omega)\, Y_{m_i}^{l_i}(\Omega) &= \sum_{L=|1-l_i|}^{1+l_i} C(1,0,l_i,m_i|L,m_i)\, Y_{m_i}^{L} \\ &= C(1,0,l_i,m_i|l_i-1,m_i)\, Y_{m_i}^{l_i-1} + \\ &\quad C(1,0,l_i,m_i|l_i,m_i)\, Y_{m_i}^{l_i} + \\ &\quad C(1,0,l_i,m_i|l_i+1,m_i)\, Y_{m_i}^{l_i+1} \\ &= \alpha Y_{m_i}^{l_i-1} + \beta Y_{m_i}^{l_i+1} \end{aligned}$$

La última igualdad se obtiene porque el CG intermedio es nulo (ver tablas). Hemos puesto un producto de armónicos como combinación lineal de otros armónicos donde los

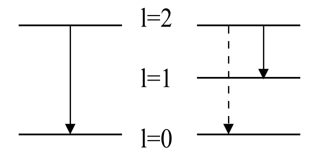


Figura 7.6.: a) Transición de $l=2$ a $l=0$. b) La transición de $l=2$ a $l=1$ tapa totalmente la transición de $l=2$ a $l=0$ (la probabilidad de la segunda es tan pequeña que raramente se observa).

coeficientes constantes α, β son CG. Ahora ya podemos afrontar el cálculo de la integral angular I_{ang}

$$\begin{aligned} I_{ang} \propto \int d\Omega \left(Y_{m_f}^{l_f}\right)^* Y_0^1 Y_{m_i}^{l_i} &= \alpha \int d\Omega \left(Y_{m_f}^{l_f}\right)^* Y_{m_i}^{l_i-1} + \beta \int d\Omega \left(Y_{m_f}^{l_f}\right)^* Y_{m_i}^{l_i+1} \\ &= \alpha\delta_{l_f l_{i-1}}\delta_{m_f m_i} + \beta\delta_{l_f l_{i+1}}\delta_{m_f m_i} \end{aligned}$$

En consecuencia, para que haya una probabilidad no nula de transición debe cumplirse

$$\begin{aligned} l_f &\in \{l_i \pm 1\} \\ m_f &= m_i \end{aligned}$$

condiciones que conforman las reglas de selección para el operador $e\mathcal{Z}$. Si levantamos la restricción de que sea luz polarizada según el eje z, las reglas son, en la aproximación dipolar eléctrica (que es buena para transiciones en el óptico):

$$\begin{aligned} l_f &\in \{l_i \pm 1\} \\ m_f &\in \{m_i, m_i \pm 1\} \end{aligned}$$

En realidad, estas reglas de selección no son exactas. Recordemos que la expresión de P_{if} de la que se obtienen, aunque válida para las transiciones en la región del óptico, es aproximada. Por ello cuando partiendo de un estado no hay ningún otro accesible por medio de una transición dipolar eléctrica, resulta posible observar transiciones a estados que no satisfacen las reglas anteriores. Por supuesto P_{if} es extraordinariamente pequeña lo que se traduce en una vida media extraordinariamente larga. Observemos el ejemplo de la figura

La transición de $l=2$ a $l=0$ no es dipolar eléctrica porque los saltos de l para este tipo de transiciones son de 1. Sin embargo la transición acaba ocurriendo porque es la única posible.

Cuando estamos en el rango de energías de los rayos X ($\hbar\omega = 1KeV$) no se puede dejar el desarrollo de la exponencial en los elementos de matriz en el primer término (v. apartado 7.2.3). Se observan otras transiciones tales como las *dipolares magnéticas* o las *cuadrupolares eléctricas* (las cuales llevan asociados operadores de transición distintos al dipolar eléctrico $e\mathcal{Z}$). Esto también ocurre en las transiciones entre estados nucleares. Allí, las energías involucradas son del orden del $MeV = 10^6 eV$ lo cual produce longitudes

de onda típicas del orden de $\lambda = 100fm = 10^{-3}$A [9], siendo el tamaño de los núcleos de unos pocos fm. Por lo tanto la razón $\left\langle \frac{r}{\lambda} \right\rangle$ no es despreciable.

Insistamos, para finalizar, que estas reglas de selección, aunque aproximadas, son válidas para transiciones en las que la energía intercambiada con el campo es del orden de magnitud del eV. Han sido obtenidas sin tener en cuenta que el electrón es una partícula con espín. En el próximo capítulo daremos (sin demostración) las reglas de selección para funciones de onda con buen momento angular total en las que se incluye el espín .

7.4. Problemas y ejercicios

7.4.1. Enunciados

1. [TS*] Justifique que el hamiltoniano asociado a una partícula de masa m y carga e, en interacción con un campo electromagnético externo, viene dado por

$$H = \frac{1}{2m}\left(\mathbf{P} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 + e\phi$$

2. [T] Demuestre que en el *gauge de radiación* ($\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$) se verifica la siguiente ecuación entre operadores.

$$\mathbf{P} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{P}$$

3. [A] Sea

$$W = \frac{e}{mc}\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \frac{e^2}{2mc^2}|\mathbf{A}|^2$$

Demuestre que

a) el orden de magnitud del primer término es el del dipolo eléctrico del átomo veces el campo aplicado $|\mathbf{E}|$.

b) la razón entre los dos términos de la perturbación W es del orden de $a_0^2 \frac{|\mathbf{E}|}{Ze}$.

4. [T] Demuestre que

$$\mathcal{P}_\alpha = \frac{im}{\hbar}[H_0, \mathcal{X}_\alpha]$$

con $\mathcal{H}_0 = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V(\mathbf{x})$ y $\mathcal{X}_\alpha = \mathcal{X}, \mathcal{Y}, \mathcal{Z}$.

5. [T] Sea A la probabilidad de desexcitación espontánea de un cierto nivel. Si en $t = 0$ la población de dicho nivel es N_0,

a) determine la población $N(t)$ para cualquier tiempo t posterior

b) encuentre el tiempo $t_{1/2}$ para el que la población se reduce a la mitad.

c) obtenga el tiempo medio durante el que un átomo se encuentra en el nivel antes de decaer.

[9] El *fermi* (fm) es la unidad de longitud habitual en física nuclear. $1fm = 10^{-5}$A.

6. [A] Calcule el coeficiente de EINSTEIN asociado a la transición inducida entre los niveles $n = 1$, $l = 0$, $m = 0$y $n = 2$, $l = 1$, $m = 0$. Suponga que la radiación externa está polarizada según el eje z.

7. [A] Deduzca del resultado anterior obtener el coeficiente de EINSTEIN A.

8. [A] Consideremos de nuevo la transición del problema 6 inducida por una radiación externa cuya densidad de energía por unidad de volumen e intervalo unidad de frecuencias es $\rho = 10^{-14} erg \times seg/cm^3$. ¿Qué tiempos de observación son adecuados para la aplicación de las expresiones obtenidas en la teoría?.

9. [A] Utilice las reglas de selección para determinar qué transiciones espontáneas son posibles entre los tres primeros niveles de energía del átomo de hidrógeno.

10. [A] Una partícula de masa m y carga q se mueve a lo largo del eje de las x sometida a un potencial armónico de frecuencia ω. Obtenga las reglas de selección para transiciones inducidas por radiación polarizada según el eje x y cuya longitud de onda es suficientemente grande (de modo que podemos aplicar la aproximación dipolar eléctrica).

7.4.2. Algunas soluciones

Problema 4

Hace falta saber las relaciones de conmutación $[\mathcal{X}_\alpha, \mathcal{P}_\beta] = i\hbar\delta_{\alpha\beta}$ y $[\mathcal{X}_\alpha, \mathcal{X}_\beta] = 0$

$$\begin{aligned}
\frac{im}{\hbar}[\mathcal{H}_0, \mathcal{X}_\alpha] &= \frac{im}{\hbar}\left[\frac{\mathcal{P}^2}{2m} + \mathcal{V}(\mathcal{X}), \mathcal{X}_\alpha\right] \\
&= \frac{im}{\hbar}\left(\left[\frac{\mathcal{P}^2}{2m}, \mathcal{X}_\alpha\right] + [\mathcal{V}(\mathcal{X}), \mathcal{X}_\alpha]\right) = \\
&= \frac{im}{\hbar}\frac{1}{2m}\left[\mathcal{P}^2, \mathcal{X}_\alpha\right] \\
&= \frac{i}{2\hbar}\left[\sum_{\beta=x,y,z}\mathcal{P}_\beta^2, \mathcal{X}_\alpha\right] \\
&= \frac{i}{2\hbar}\left[\mathcal{P}_\alpha^2, \mathcal{X}_\alpha\right] \\
&= \frac{i}{2\hbar}\left(\mathcal{P}_\alpha^2\mathcal{X}_\alpha - \mathcal{X}_\alpha\mathcal{P}_\alpha^2\right) \\
&= \frac{i}{2\hbar}\left(\mathcal{P}_\alpha\left(\mathcal{P}_\alpha\mathcal{X}_\alpha - \mathcal{X}_\alpha\mathcal{P}_\alpha\right) + \left(\mathcal{P}_\alpha\mathcal{X}_\alpha - \mathcal{X}_\alpha\mathcal{P}_\alpha\right)\mathcal{P}_\alpha\right) \\
&= \mathcal{P}_\alpha
\end{aligned}$$

La componente α del momento lineal viene dada por la expresión

$$\mathcal{P}_\alpha = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\alpha}$$

Si el momento lineal coincide con la cantidad de movimiento $m\dot{\mathbf{x}}$ podemos demostrar esta relación como sigue utilizando que la derivada temporal de un operador $\mathcal{O}$ es

$$\frac{\mathrm{d}\mathcal{O}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{i\hbar}\left[\mathcal{O}, \mathcal{H}\right]$$

de aquí se tiene que

$$\mathcal{D}\mathcal{X}_\alpha = \frac{1}{i\hbar}\left[\mathcal{X}_\alpha, \mathcal{H}\right]$$

(donde $\mathcal{D}$ es el operador derivada) y ya que $\mathcal{P}_\alpha = m\mathcal{D}\mathcal{X}_\alpha$ se tiene

$$\mathcal{P}_\alpha = -\frac{im}{\hbar}\left[\mathcal{X}_\alpha, \mathcal{H}\right] = \frac{i\hbar}{m}\left[\mathcal{H}, \mathcal{X}_\alpha\right]$$

Problema 5

1. Lo que hay que hacer es resolver la ecuación diferencial de EINSTEIN para transiciones espontáneas

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = -AN$$

con la condición inicial $N(0) = N_0$. La solución es

$$N(t) = N_0 e^{-At}$$

2. Para el tiempo $t_{\frac{1}{2}}$ se obtiene trivialmente

$$N\left(t_{\frac{1}{2}}\right) = N_0 e^{-At_{\frac{1}{2}}} = \frac{N_0}{2}$$

de donde

$$e^{-At_{\frac{1}{2}}} = \frac{1}{2}$$
$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\log 2}{A}$$

3. Para hallar τ tenemos que calcula la siguiente integral

$$\langle t\rangle = \tau = \int_0^\infty t P_D(t)\, dt$$

siendo $P_D(t)$ la probabilidad de que un átomo se desintegre en el intervalo de tiempo t, $t + dt$. Podemos escribir

$$P_D(t) = \text{prob de que no desintegre hasta } t\ \times \text{prob de que desintegre en } t, t+dt$$

De acuerdo con la teoría que hemos estudiado, la probabilidad de que un átomo se desintegre en un segundo (cualquiera) es A. Por lo tanto la probabilidad de que se desintegre en el intervalo un intervalo de tiempo dt será Adt. La probabilidad

Símbolo	Nombre español	Nombre inglés
τ	vida media	*(average) lifetime*
$t_{\frac{1}{2}}$	semivida	*half-life*

Cuadro 7.2.: Nomenclatura

de que un átomo no se haya desintegrado hasta el instante t la obtenemos como el cociente del número de átomos que pueblan el nivel inicial en ese instante, $N_0 e^{-At}$ y los N_0 iniciales. Luego

$$\frac{N_0 e^{-At}}{N_0} = e^{-At}$$

es la probabilidad de que no se haya desintegrado hasta t.

$$\begin{aligned} \tau &= \int_0^\infty t P_D(t)\, dt = \int_0^\infty t e^{-At} A dt \\ &= \frac{1}{A}\int_0^\infty (At)\, e^{-At} d(At) \\ &= \frac{1}{A}\int_0^\infty u e^{-u} du \\ &= \frac{\Gamma(2)}{A} = \frac{1!}{A} = \frac{1}{A} \end{aligned}$$

Problema 6

Calcule el coeficiente de Einstein asociado a la transición inducida entre los niveles $n = 1$, $l = 0$, $m = 0$y $n = 2$, $l = 1$, $m = 0$. Suponga que la radiación externa está polarizada según el eje z.

Acudamos a la expresión de la teoría

$$B_{100;210} = \frac{8\pi^2}{\hbar^2} \left|\langle 210 \left| e\mathcal{Z} \right| 100\rangle\right|^2$$

Hay que calcular el elemento de matriz

$$\begin{aligned} \langle 210 \left| \mathcal{Z} \right| 100\rangle &= \int d\mathbf{r}\, \phi^*_{210}(\mathbf{r})\, z \phi_{100}(\mathbf{r}) = \{z = r\cos\theta\} \\ &= \int_0^\infty dr\, r^3 R_{21}(r)\, R_{10}(r) \int d\Omega\, \left(Y_0^1\right)^*(\Omega) \cos\theta Y_0^0(\Omega) \end{aligned}$$

si usamos las expresiones de los armónicos esféricos que aparecen,

$$\begin{aligned} Y_0^1(\Omega) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta \\ Y_0^0(\Omega) &= \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \end{aligned}$$

y la expresión de diferencial de ángulo sólido

$$d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$$

obtendremos

$$\begin{aligned}
\langle 210\left|\mathcal{Z}\right|100\rangle &= \frac{\sqrt{3}}{4\pi}\int_0^\infty dr\, r^3 R_{21}R_{10}\int_0^{2\pi} d\varphi\int_0^\pi d\theta \sin\theta\cos^2\theta \\
&= \frac{\sqrt{3}}{4\pi} I_{rad}\times I_{ang} \\
&= \frac{1}{\sqrt{3}} I_{rad}
\end{aligned}$$

para hacer la integral radial hace falta buscar en una tabla las funciones R.

$$\begin{aligned}
R_{10} &= 2a_0^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}} \\
R_{21} &= \frac{1}{2\sqrt{6}} a_0^{-\frac{5}{2}} r e^{-\frac{r}{a_0}}
\end{aligned}$$

Sustituyéndolas

$$\begin{aligned}
\langle 210\left|\mathcal{Z}\right|100\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}\frac{a_0^{-3}}{\sqrt{6}}\int_0^\infty dr\, r^3\left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{3}{2}\left(\frac{r}{a_0}\right)} \\
&= \frac{1}{\sqrt{3}}\frac{a_0}{\sqrt{6}}\int_0^\infty d\rho\, \rho^4 e^{-\frac{3}{2}\rho}
\end{aligned}$$

(con el cambio $\rho = \frac{r}{a_0}$ en la segunda ecuación). Ahora hacemos $u = \frac{3}{2}\rho$

$$\langle 210\left|\mathcal{Z}\right|100\rangle = \frac{a_0}{\sqrt{18}}\left(\frac{2}{3}\right)^5\int_0^\infty du\, u^4 e^{-u}$$

en los exámenes estas integrales son comunes, y se nos dará el dato final, en este caso

$$\int_0^\infty du\, u^4 e^{-u} = \Gamma(5) = 4!$$

Sustituyendo el elemento de matriz recién hallado en la expresión del coeficiente

$$B_{if} = \frac{2^{18}\pi^2}{3^{10}}\frac{e^2 a_0^2}{\hbar^2}$$

Una vez que tenemos esto podemos hallar la A fácilmente (problema 7).

Problema 7

$$A_{fi} = \frac{\hbar\omega_{fi}^3}{\pi^2 c^3} = \frac{2^{18}}{3^{10}}\frac{e^2 a_0^2}{\hbar^2 c}\frac{(\hbar\omega_{fi})^2}{(\hbar c)^2}$$

utilizamos que $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$

$$A_{fi} = \frac{2^{18}}{3^{10}} \frac{1}{\alpha} \frac{(\hbar\omega_{fi})^2}{(\hbar c)(mc^2)^2} c$$

$$\hbar\omega_{fi} = E_2 - E_1 = -\frac{E_I}{4} - (-E_I) = \frac{3}{4} E_I \simeq 10.2eV$$

usando los datos (que deberían empezar a sernos familiares)

$$\begin{aligned} \hbar c &= 1973eVA \\ mc^2 &= 0.5 \times 10^6 eV \\ c &= 3 \times 10^{10} cms^{-1} = 3 \times 10^{18} As^{-1} \\ \alpha &= \frac{1}{137} \end{aligned}$$

luego $A_{1s \to 2p} \simeq 4 \times 10^9 s^{-1}$ y la vida media es $\tau \simeq 0,25ns$.

El tiempo que tarda en decaer de un estado excitado al fundamental de forma espontánea, como vemos, es bastante corto.

Abreviaturas y convenios

Abreviaturas

ecS ecuación de SCHRÖDINGER
ecD ecuación de DIRAC
ecO ecuación de ondas
ecM ecuaciones de MAXWELL
CG coeficientes CLEBSCH-GORDAN
exSG experimento STERN-GERLACH
esMB estadística de MAXWELL-BOLTZMANN
esBE estadística de BOSE–EINSTEIN
esFD estadística de FERMI–DIRAC
sr sistema de referencia
CM centro de masas

Unidades y terminología

Se utilizará de modo preferente el sistema cgs. Atención a las constantes en las ecuaciones del electromagnetismo.

estacionaria se dice de una magnitud que es constante en el tiempo (con derivada parcial respecto al tiempo nula).

homogénea se dice de una magnitud que no es función de punto (las derivadas parciales respecto a coordenadas espaciales son nulas).

Notación

Operadores

En modo matemático LaTeX (y por tanto LyX) utiliza por defecto números tipo *Roman* mientras qye los caracteres son tipo *Italic.* Para caracterizar las magnitudes físicas escalares utilizaremos letras de tipo *itálica* en cursiva. Ejemplos son la distancia al origen r, la frecuencia ω o la energía E. Las magnitudes vectoriales vendrán escritas en *Roman* negrita como, por ejemplo, $\mathbf{B}$ y $\mathbf{p}$ que son respectivamente la inducción magnética y el momento lineal. Para los operadores se utilizarán letras *Roman* (r, H respectivamente el operador asociado a la coordenada radial y el hamiltoniano) excepto si son operadores vectoriales en los que emplearemos letras *rectas* y sencillas mediante la font *Sans Serif* (L, p, r son el momento angular orbital, el momento lineal y el operador asociado al vector de posición). En el cuadro .4 situamos juntas para su comparación algunas magnitudes físicas y el observable asociado.

Nota: la aplicación de este convenio notacional condujo a algunos conflictos, por lo que no es completa a lo largo del documento.

Magnitud	Posición	Distancia	M. lineal	M. angular	Energía
Símbolo Mag.	$\mathbf{r}$	r	$\mathbf{p}$	$\mathbf{L}$	H
Símbolo Oper.	r	r	p	L	H

Cuadro .4.: Notación para operadores.

Aproximaciones, igualdades formales

Haremos dos tipos de cálculos aproximados:

- De precisión "orden de magnitud" (símbolo $\approx$). Estos cálculos pueden ser inexactos hasta en un orden de magnitud.
- Cálculos más finos, pero, por supuesto y como muchas veces en física, no totalmente precisos (para ellos utilizaremos el símbolo $\simeq$).

Por otra parte, el símbolo $\doteq$ se utilizará para denotar *igualdades formales*, es decir, igualdades que no deben entenderse matemáticamente del modo convencional estricto (porque no tendrían sentido). Un ejemplo de esto lo constituye la regla mnemotécnica del producto vectorial que lo "iguala" (en el sentido de $\doteq$) a un determinante, algunos de cuyos elementos son escalares y otros de los cuales son vectores.

Clasificación de los problemas

Es conveniente saber cuál es el propósito de cada problema y sobre qué puntos merece la pena incidir a la hora del estudio de la resolución de problemas. Por eso se han clasificado los ejercicios utilizando los siguientes códigos.
[T] Problema de naturaleza teorica que complementa las clases de teoría.
[TS] Problema teórico suplementario.
[A] Problema de aplicación de la teoría.
[X*] Los problemas marcados con un asterisco presentan una mayor dificultad.

A. Comentario a la bibliografía.

El [Sanchez] es un libro de un nivel similar o, ligeramente superior al del curso. Trata muchos temas previos a este curso y algunos posteriores. El [Gasiorowicz] es el libro que más se aproxima a la parte de física atómica de este curso. El [Alonso] es útil para la segunda parte del curso, dedicada a las estadísticas cuánticas. El [Cohen] es un libro de mecánica cuántica bastante amplio y completo que trata en apéndices numerosos problemas de física cuántica. Tiene un nivel superior al de este curso. Cabe destacar las poderosas analogías que los autores son capaces de establecer con la óptica. Por último, el [Ballentine] es otro libro excelente que conjuga de forma bastante acertada formalismo e interpretación de la mecánica cuántica. Nivel superior al del curso, pero completamente recomendable para un estudio serio de la materia.

Bibliografía

[Sanchez] SÁNCHEZ DEL RÍO, C. (coord.): *Física Cuántica.* Ed. Pirámide, 1997.
6.9, A

[Gasiorowicz] GASIOROWICZ, S.: *Quantum Physics.* Ed. John Wiley & Sons, 1996.
2.10, A

[Alonso] ALONSO, M. y FINN, E.: *Física Cuántica (vol III).* Ed. Fondo educativo interamericano, 1971.
2.1, 2.3, A

[Cohen] COHEN–TANNOUDJI, C., DIU, B. y LALOË, F.: *Mécanique quantique.* Vols. I y II. Hermann, Paris.
A

[Ballentine] BALLENTINE, L. *Quantum Mecanics, a Modern Development.* Ed. World Scientific, 2000.
A

[1] WOODGATE, G. K.: *Elementary atomic structure*, 2nd ed. Ed. Oxford Science Publications, 1998.

Historia

0.0.1 - 2 de junio de 2000

- Primera versión pública –JRG y ATC.
- Agradecemos las notas del primer capítulo a Teresa Marrodán Undagoitia.
- Agradecemos la colaboración en las figuras de Cristina Borrero del Pino.

1.0.0 - 23 de mayo de 2002

- Añadidas referencias a la bibliografía para numerosas figuras ausentes –JRG.
- Comentarios a la bibliografía –JRG, ATC.
- Mejoras generalizadas en el documento –JRG y PRM.
- Retoques en la sección de abreviaturas y convenios –ATC.
- Movido el capítulo de transiciones electromagnéticas al final. –ATC
- Cambio notacional, para adecuarse a lo indicado en .^Abreviaturas y Convenios". La reescritura ha topado con algunas dificultades que han de salvarse en próximas versiones. –JRG

1.1.0 - 15 de abril de 2004

- Nueva licencia Creative Commons Non Commercial Share Alike.
- Actualización de plantilla a book-latex-es-b y metadatos al esquema 1.1 –ATC.
- Incorporación de la versión más actual del manifiesto (2.0), así como de una descripción del proyecto librosabiertos –ATC.
- Pequeñas correcciones ortográficas y de estilo en texto y fórmulas –ATC.
- Corrección de erratas - JRG.
- Reconstrucción de originales vectoriales para numerosas figuras, aprovechando para mejorar la visibilidad de sub/superíndices, y mejorar presentación.

Las siguientes tareas merecen atención, a juicio de los editores y autores:

- Crear un índice de materias.
- Completar las figuras. Se necesita especial ayuda para los diagramas de niveles.
- Homogeneizar el tratamiento notacional de los operadores.

- Incorporar una buena explicación del concepto de masa reducida.
- Explicar el cálculo del hamiltoniano de una partícula en un campo magnético.
- Justificar bajo que condiciones una partícula compuesta puede tratarse como un fermion o boson elemental
- 'Hace falta ayuda para incorporar algunos elemenotos de los problemas como complementos al texto principal': 'en uno de los problemas se explica el origen del hamiltoniano de una particula en un campo elecromagnetico externo, en otro se trabaja con coordenadas relativas y masa reducida...'

Creative Commons Deed

Attribution-NonCommercial-ShareAlike 1.0: Key License Terms

Attribution. The licensor permits others to copy, distribute, display, and perform the work. In return, licensees must give the original author credit.

Noncommercial. The licensor permits others to copy, distribute, display, and perform the work. In return, licensees may not use the work for commercial purposes – unless they get the licensor's permission.

Share Alike. The licensor permits others to distribute derivative works only under a license identical to the one that governs the licensor's work.

Whoever has associated this Commons Deed with their copyrighted work licenses his or her work to you on the terms of the Creative Commons License found here: Legal Code (the full license)

This is not a license. It is simply a handy reference for understanding the Legal Code (the full license) - it is a human-readable expression of some of its key terms. Think of it as the user-friendly interface to the Legal Code beneath. This Deed itself has no legal value, and its contents do not appear in the actual license.

Creative Commons is not a law firm and does not provide legal services. Distributing of, displaying of, or linking to this Commons Deed does not create an attorney-client relationship.

Learn how to distribute your work using this license

Manifiesto de Alqua

Origen y metas del proyecto

En 1999 fundamos el proyecto Alqua con el objetivo de promover la creación de un fondo de documentos libres de carácter científico que permita a cualquiera aprender con libertad.

Al constatar la duplicación de esfuerzos en la preparación de materiales didácticos para la física y con el deseo de compartir nuestros conocimientos, nos inspiramos en los principios de libertad que rigen el movimiento del software libre para establecer aquéllos de Alqua. Primero pensamos que lo que escribiésemos debería poder disfrutarse sin merma de libertad por las personas interesadas, y más tarde decidimos organizar nuestros esfuerzos para ayudar a otras personas que compartían nuestra visión a difundir sus saberes mediante un esfuerzo cooperativo.

Para hacer efectivos dichos principios decidimos que los documentos publicados deben ser libres en un sentido amplio: pueden reproducirse y distribuirse (gratuitamente o no, es irrelevante) pero también pueden modificarse y usarse como base para otros trabajos. A fin de evitar que estas libertades del lector-autor se restrinjan posteriormente, los documentos contienen una licencia que explica los derechos que posee y estipula que nadie que distribuya el documento, modificado o no, puede hacerlo de modo no libre.

Las ventajas de los documentos libres

Actualmente es ilegal compartir o modificar la mayoría del conocimiento científico en fuentes impresas, que suelen ser inaccesibles para la mayoría de los estudiantes y bibliotecas del mundo en virtud de su precio y se actualizan con poca frecuencia debido a su sistema de distribución tradicional.

En este contexto los documentos libres presentan ciertas ventajas.

Por una parte, en algunas disciplinas los documentos libres permiten facilitar el establecimiento de un sistema de mérito reduciendo las barreras de precio y disponibilidad. El modelo de desarrollo libre para la ciencia se apoya sobre las libertades de distribución y modificación. Éstas se ven favorecidas por el medio digital, así como por la concepción del conocimiento como un patrimonio comunitario. Todo lo anterior permite reducir el coste del documento a una cantidad marginal y anima a que lo mejor se combine con lo mejor para producir un resultado excelente a la vez que actualizado.

Por otra parte, en casos donde la evaluación del mérito es más subjetiva, los documentos libres pueden aportar una base sobre la que elaborar con un menor esfuerzo diferentes perspectivas doctrinales o estéticas, mutaciones, iteraciones y apuestas que incentivan la

creación como un aspecto más del disfrute de la obra.

En suma, los documentos libres fomentan un acceso a la cultura más justo y completo. Para algunos dominios del conocimiento científico el proceso de desarrollo libre facilita la recombinación, lo que permite la producción de obras muy sofisticadas y completas mientras que en otros ámbitos facilita la difusión de perspectivas plurales y la experimentación creativa.

Una nueva dinámica de creación y aprendizaje

Algunas personas que hemos conocido están interesadas por este modelo de colaboración, pero se preguntan qué clase de control tienen sobre sus documentos libres. La respuesta es sencilla: la licencia está diseñada de modo que a cada cual se le atribuya aquello de lo que es responsable y nada más. Para ello, se incluye en el documento una sección en la que se explica quién hizo qué y cuándo lo hizo.

Uno de los efectos más interesantes de introducir los documentos libres en el aula es que difuminan la frontera entre quien aprende y quien enseña. Los documentos libres son un puente para establecer contacto con una comunidad de interés mucho más vasta que la del centro educativo, permitiendo el aprendizaje continuo y fomentando una experiencia plural y transformadora: el criterio para participar en un documento es, solamente, hacerlo bien.

Un autor puede pensar que distribuir su documento bajo un copyright que restringe la libertad de copia es *más rentable* que otorgar mayores libertades. Esto no es necesariamente así, por varias razones.

En primer lugar, libre no quiere decir gratuito. Una editorial puede publicar un documento libre obteniendo beneficio de ello. De hecho, es una buena idea hacerlo dado lo agradable que resulta manejar un libro bien encuadernado. También los autores pueden aceptar una compensación de los lectores por su trabajo en un determinado documento.

En segundo lugar, la mayor parte de los autores son primeramente lectores. Cabe esperar, pues, que para la mayoría el enorme ahorro derivado del acceso a *muchos* documentos libres supere holgadamente el beneficio económico obtenido de *unos pocos* documentos no libres. La experiencia del software libre lo avala.

Finalmente, no se puede poner precio al beneficio social derivado de la existencia de documentos libres. Gracias a los derechos que uno posee sobre un documento libre puede adaptarlo para un curso académico eliminando lo que no es pertinente o es demasiado avanzado y complementando el tema con nuevas aportaciones, desde ejercicios o diagramas hasta apartados enteros.

Pensamos que las universidades u otras instituciones educativas podrían cumplir mejor su función social poniendo a disposición de la sociedad que las financia, en condiciones de libertad, su patrimonio más importante: el conocimiento.

El modelo de cooperación que proponemos (que anima al trabajo en equipo aunque no lo impone) permite abrir todas estas perspectivas y algunas más. Alqua intenta ofrecer los medios para esta tarea y relacionar, a través de los documentos libres, a los que tienen saberes que comunicar y a los que sienten curiosidad por dichos saberes.

Conclusión

Alqua tiene una tarea muy ilusionante y tan ambiciosa que sólo es factible en comunidad. Por ello, pedimos a las personas que forman parte de instituciones o empresas que colaboren con Alqua para que éstas apoyen económicamente el proyecto o patrocinen ediciones impresas y donaciones a las bibliotecas públicas. Ciertamente, los medios materiales son necesarios, pero inútiles si, a nivel particular, no contamos con tu participación como individuo, aprendiendo y enseñando, para que los documentos libres en marcha y otros nuevos alcancen los altos niveles de calidad a los que aspiramos.

Te invitamos a construir un patrimonio científico que nos pertenezca a todos.

Versión 2.0, marzo de 2003

El proyecto libros abiertos de Alqua

El texto que sigue es una explicación de qué es y cómo se utiliza un libro abierto y contiene algunas recomendaciones sobre cómo crear un libro abierto a partir de un documento de Alqua. Si estás leyendo estas páginas como anexo a otro documento, éste es casi con seguridad un *documento libre* de Alqua; libre en el sentido descrito en el manifiesto de Alqua y las directrices para documentos libres de Alqua . Si has obtenido dicho documento en un centro público, como una biblioteca, entonces es además un *libro abierto* de Alqua.

Qué son los libros abiertos

Los libros abiertos son ediciones impresas de los documentos libres de Alqua que se pueden obtener en las bibliotecas u otros centros públicos. La particularidad de los libros abiertos no reside en *qué contienen* (el contenido es el mismo que el de los libros descargados de la red) sino en *cómo pueden utilizarse*.

Al igual que los usuarios de Alqua a través de la red forman una comunidad de interés que aprende colectivamente leyendo los documentos, discutiendo sobre ellos y modificándolos para adaptarlos a propósitos muy variados, los lectores de una biblioteca constituyen también una comunidad. El ciclo de vida de un documento libre es de constante realimentación: las nuevas versiones son leídas, corregidas o quizá bifurcadas, lo que conduce a la publicación de nuevas versiones listas a su vez para un nuevo ciclo del proceso. ¿Por qué no abrir esa dinámica a la participación de comunidades que no se articulan en torno a la red?. No todos disponen del tiempo o los medios para participar efectivamente en el proceso de mejora de los documentos a través de la red, que es la aportación diferencial más importante de los libros libres respecto a los no libres. Por ello queremos poner a disposición de las bibliotecas *libros abiertos* que faciliten lo siguiente:

- El acceso de personas sin recursos informáticos al conocimiento que su estudio proporciona.
- La posibilidad de contribuir a la mejora de dichos documentos por parte de la amplísima comunidad de lectores de las bibliotecas, sin otro medio que un lápiz o una pluma.
- La formación de grupos de interés locales: compartir a través de un documento libre puede compartir su proceso de aprendizaje con personas interesadas por temas afines.

- La constitución, hasta en los centros que cuentan con una financiación más débil, de un fondo de documentos libres que cubra áreas del conocimiento que su presupuesto no permite afrontar.

¿Cómo puedo contribuir a los libros abiertos?

Sólo tienes que utilizarlos como si fuesen tuyos, pero recordando que compartes tu experiencia de aprendizaje con otras personas.

Por ejemplo, contrariamente a lo que harías con cualquier otro libro de la biblioteca puedes escribir en los márgenes de los libros abiertos tus propios comentarios: correcciones, aclaraciones, bibliografía relacionada... Intenta hacerlo ordenadamente, de modo que no interrumpa la lectura.

Si quieres compartir algún razonamiento más largo, puedes utilizar tus propias hojas e incorporarlas al final del documento, poniendo una nota donde corresponda. En este caso, no olvides firmar tu contribución con un nombre o seudónimo y, opcionalmente, una dirección de correo electrónico u otra forma de contacto.

Cualquiera que pueda participar a través de la red puede incorporar tus contribuciones a la versión que se distribuye en línea, con la ayuda de la comunidad de Alqua. De esta manera abrimos el mecanismo de colaboración a los lectores que no están acostumbrados al ordenador o prefieren no usarlo. La firma permite atribuir la autoría en el caso de que los cambios se incorporen y establecer contacto al respecto. Damos por hecho que al escribir tus aportaciones en un libro abierto estás de acuerdo con que sean libremente utilizadas (en el sentido descrito en las directrices para documentos libres ya mencionadas) y por lo tanto incorporadas a las sucesivas versiones digitales.

Los libros abiertos pueden ser editados de modo que se puedan separar sus hojas porque no hay inconveniente en que éstas sean fotocopiadas: no tenemos que usar la encuadernación como un modo de evitar la reproducción, puesto que no sólo no la prohibimos sino que animamos a ella. Por tanto, una vez que obtengas un ejemplar en préstamo puedes llevar contigo sólo la parte que estés utilizando.

Como lector, tu ayuda es necesaria no sólo para mejorar los documentos, sino para que existan: hace falta imprimir, encuadernar y donar a una biblioteca un documento libre de Alqua para que se convierta en un *libro abierto*.

Quienes tengan acceso a una impresora pueden ayudar a que los *libros abiertos* perduren en la biblioteca sustituyendo las partes deterioradas por el uso y actualizando periódicamente el documento impreso. Para facilitar la tarea a continuación proponemos un sistema de encuadernación modular.

¿Cómo puedo publicar un libro abierto?

Los pasos para publicar un libro abierto son los siguientes:

1. Imprimir la versión más actualizada del documento tal cual se distribuye en la página web de Alqua, http://alqua.org

2. Conseguir una encuadernación modular – sugerimos un archivador de anillas con una ventana o de portada transparente. Ello permite llevar consigo sólo la parte del libro que se está usando y añadir hojas con nuevas contribuciones.

3. Encuadernar el libro y situar el título, el autor y la clasificación decimal universal en su lomo y tapas.

4. Si puedes, adjuntar al archivador una copia del CD-ROM de documentos libres de Alqua .

5. Donarlo a la biblioteca y comunicar a Alqua la edición, escribiendo a librosabiertos@alqua.org .

Se trata de un proceso sencillo al alcance tanto de particulares como de bibliotecas y otras instituciones, con un coste marginal que no se verá significativamente incrementado por la conservación y actualización puesto que se puede mantener la encuadernación y sustituir solamente las páginas impresas.

En conclusión

El proyecto *libros abiertos*, consecuencia de los principios establecidos en el manifiesto de Alqua , persigue dotar a las bibliotecas de un fondo amplio y asequible de documentos libres y a la vez facilitar la participación de los usuarios en el proceso creativo del que son fruto.

Tu ayuda es esencial para que el proyecto alcance estos objetivos.

Introducción a la física cuántica

segunda parte

Joaquín Retamosa Granado, Álvaro Tejero Cantero y Pablo Ruiz Múzquiz

descripción

Un segundo curso de física cuántica, dirigido a introducir los sistemas con pocos electrones, las transiciones electromagnéticas y la física estadística cuántica. Contiene ejercicios resueltos.

requisitos

- Álgebra y cálculo de primero de carrera.
- Una introducción a la física cuántica que cubra el átomo de hidrógeno.

http://alqua.org/libredoc/IFC2

Aprende en comunidad - http://alqua.org ◁

otros documentos libres

Variedades, tensores y física - Óptica electromagnética - Ecuaciones diferenciales ordinarias - Introducción a la física cuántica, segunda parte - Redes y sistemas - Sistemas Operativos - Geometría simpléctica - Física del láser - Análisis funcional - Geografía general de España (en preparación).

http://alqua.org/libredoc/

alqua,madeincommunity